

**Untersuchungen zum Einfluss von Substituenten  
auf die spektralen und photochemischen Eigenschaften  
sowie die Molekülstruktur von Dibenz[b,f]azepinen**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium**

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Chemiker JENS QUERNER

geboren am 25.02.1975 in Freital

Gutachter: Prof. Dr. Th. Wolff  
Prof. Dr. A. Mehlhorn  
Prof. Dr. P. Margaretha

Eingereicht am: 03. Dezember 2003

Tag der Verteidigung: 24. März 2004



## Inhaltsverzeichnis

	Erläuterungen und Abkürzungen	IV
	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	VII
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Kenntnisstand</b>	<b>3</b>
2.1	Grundlagen der Photochemie	3
2.2	Photochemie von Stilbenen	10
2.3	Dibenz[b,f]azepine	18
2.3.1	Allgemeines	18
2.3.2	Struktur und Nomenklatur	19
2.3.3	Synthese	21
2.3.4	Photochemie von Dibenzazepinen	23
2.4	Micellare Tensidsysteme	34
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>37</b>
<b>4</b>	<b>Methoden</b>	<b>39</b>
4.1	Spektroskopische Methoden	39
4.1.1	UV/VIS-Spektroskopie	39
4.1.2	Fluoreszenzspektroskopie	39
4.1.3	Phosphoreszenzspektroskopie	40
4.1.4	Laserblitzlichtspektroskopie	41
4.1.5	Dynamische NMR-Spektroskopie	41
4.2	Photochemische Methoden	42
4.2.1	Bestrahlungen in Lösung	42
4.2.2	Feststoffbestrahlungen	42
4.2.3	Quantitative Analyse und Isolierung der Photoprodukte	43
4.3	Molecular Modeling	44
4.3.1	Prinzipielle Vorgehensweise	44
4.3.2	Eingesetzte Berechnungsmethoden	45
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>47</b>
5.1	Synthese der Photoedukte	47
5.1.1	Synthese der <i>N</i> -alkylierten Dibenzazepine <b>4</b> , <b>6</b> und <b>7</b>	47
5.1.2	Synthese von 10-Brom- <i>N</i> -Methyl-Dibenzazepin <b>5</b>	48
5.1.3	Synthese von <i>N</i> -Formyl-Dibenzazepin <b>9</b>	48
5.1.4	Synthese der <i>N</i> -acylierten Dibenzazepine <b>10</b> , <b>14</b> , <b>16</b> , <b>17</b> und <b>18</b>	49
5.1.5	Synthese von <i>N</i> -Trifluoracetyl-Dibenzazepin <b>19</b>	50
5.1.6	Synthese von 10-Brom-Dibenzazepin <b>3</b>	50
5.1.7	Synthese von 10-Brom- <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepin <b>11</b>	51
5.1.8	Synthese von 10-Cyano- <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepin <b>12</b>	51
5.1.9	Synthese von 10-(1-Piperidino)- <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepin <b>13</b>	52

---

5.1.10	Versuche zur Synthese von 10-Alkyl- <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepinen	52
5.1.11	Synthese von <i>N</i> -Cyano-Dibenzazepin <b>8</b>	54
5.1.12	Synthese von <i>N</i> -Benzophenoxycarbonyl-Dibenzazepin <b>22</b>	54
5.2	Spektroskopische Eigenschaften der Photoedukte	56
5.2.1	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie	56
5.2.2	<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie	59
5.2.3	UV/VIS-Spektroskopie	61
5.2.3.1	Absorptionseigenschaften der Verbindungen <b>1</b> bis <b>7</b>	61
5.2.3.2	Absorptionseigenschaften der Verbindungen <b>8</b> bis <b>23</b>	64
5.2.4	Fluoreszenzspektroskopie	68
5.2.5	Emissionsuntersuchungen bei tiefen Temperaturen	71
5.2.6	Laserblitzlichtspektroskopie	74
5.3	Strukturen der Edukte	79
5.3.1	Molecular Modeling	79
5.3.2	Strukturen der <i>N</i> -Naphthoyl-Dibenzazepine <b>17</b> und <b>18</b>	87
5.3.3	Elektronische Struktur	90
5.4	Photoreaktionen und Charakterisierung der Produkte	95
5.4.1	Direkte Bestrahlungen in Lösung	95
5.4.2	Triplettsensibilisierte Bestrahlungen in Lösung	98
5.4.3	Weitere Bestrahlungsversuche in Lösung	101
5.4.4	Feststoffbestrahlungen	102
5.4.5	Charakterisierung der Photoprodukte	105
5.4.5.1	NMR-Spektroskopie	105
5.4.5.2	Strukturuntersuchungen an <i>N</i> -Acetyl-Iminostilben-Dimer <b>10-D</b>	113
5.4.5.3	Strukturen von <i>N</i> -Cyano- ( <b>8-D</b> ) und <i>N</i> -Benzoyl-Iminostilben-Dimer ( <b>16-D</b> )	116
5.5	Beeinflussung makroskopischer Eigenschaften micellarer Tensidsysteme	117
<b>6</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>120</b>
6.1	Synthesen	120
6.2	Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bei Dibenz[b,f]azepinen	123
6.3	Dibenz[b,f]azepine als Solubilisate in micellaren Tensidlösungen	144
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>146</b>
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>151</b>
8.1	Allgemeine Angaben	151
8.2	Synthesen der Ausgangsverbindungen	153
8.2.1	Synthese von <i>N</i> -Methyl-Dibenzazepin ( <b>4</b> )	153
8.2.2	Synthese von <i>N</i> -Ethyl-Dibenzazepin ( <b>6</b> )	154
8.2.3	Synthese von <i>N</i> -Benzyl-Dibenzazepin ( <b>7</b> )	155
8.2.4	Synthese von 10-Br- <i>N</i> -Methyl-Dibenzazepin ( <b>5</b> )	155
8.2.5	Synthese von <i>N</i> -Formyl-Dibenzazepin ( <b>9</b> )	156
8.2.6	Synthese von <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepin ( <b>10</b> )	157
8.2.7	Synthese von <i>N</i> -Propionyl-Dibenzazepin ( <b>14</b> )	158
8.2.8	Synthese von <i>N</i> -Benzoyl-Dibenzazepin ( <b>16</b> )	159
8.2.9	Synthese von <i>N</i> -(1-Naphthoyl)-Dibenzazepin ( <b>17</b> )	160



8.2.10	Synthese von <i>N</i> -(2-Naphthoyl)-Dibenzazepin ( <b>18</b> )	161
8.2.11	Synthese von <i>N</i> -Trifluoracetyl-Dibenzazepin ( <b>19</b> )	162
8.2.12	Synthese von 10,11-Dibrom- <i>N</i> -Trifluoracetyl-Dibenzazepin ( <b>19a</b> )	163
8.2.13	Synthese von 10-Brom-Dibenzazepin ( <b>3</b> )	164
8.2.14	Synthese von 10,11-Dibrom- <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepin ( <b>10a</b> )	165
8.2.15	Synthese von 10-Br- <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepin ( <b>11</b> )	166
8.2.16	Synthese von 10-Cyano- <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepin ( <b>12</b> )	167
8.2.17	Synthese von 10-(1-Piperidino)- <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepin ( <b>13</b> )	168
8.2.18	Synthese von 10-Octyl- <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepin	169
8.2.19	Synthese von <i>N</i> -Cyano-Dibenzazepin ( <b>8</b> )	170
8.2.20	Synthese von <i>N</i> -Benzophenoxycarbonyl-Dibenzazepin ( <b>22</b> )	171
8.3	Charakterisierung der Photodimeren	172
8.3.1	Photodimer von <i>N</i> -Cyano-Dibenzazepin ( <b>8-D</b> )	172
8.3.2	Photodimer von <i>N</i> -Formyl-Dibenzazepin ( <b>9-D</b> )	173
8.3.3	Photodimer von <i>N</i> -Acetyl-Dibenzazepin ( <b>10-D</b> )	173
8.3.4	Photodimer von <i>N</i> -Propionyl-Dibenzazepin ( <b>14-D</b> )	174
8.3.5	Photodimer von <i>N</i> -Benzoyl-Dibenzazepin ( <b>16-D</b> )	175
8.3.6	Photodimer von <i>N</i> -(1-Naphthoyl)-Dibenzazepin ( <b>17-D</b> )	176
8.3.7	Photodimer von <i>N</i> -(2-Naphthoyl)-Dibenzazepin ( <b>18-D</b> )	177
8.3.8	Photodimer von <i>N</i> -Trifluoracetyl-Dibenzazepin ( <b>19-D</b> )	177
8.3.9	Photodimer von <i>N</i> -Chlorcarbonyl-Dibenzazepin ( <b>20-D</b> )	178
8.3.10	Photodimer von Carbamazepin ( <b>21-D</b> )	179
8.3.11	Photodimer von <i>N</i> -Benzophenoxycarbonyl-Dibenzazepin ( <b>22-D</b> )	179
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>181</b>
	Danksagung	186
	Erklärung	
	Versicherung	
	Formelübersicht	

## Erläuterungen und Abkürzungen

Die Literaturzitate erscheinen im Text in runden Klammern (AUTOR, Jahr); die Nummern der Verbindungen erscheinen ebenfalls in runden Klammern und sind fett gedruckt.

In den Abbildungen und im Text werden folgende Abkürzungen und Symbole verwendet:

<i>a</i>	axial
A	Akzeptormolekül
abs.	absolut
Abs	Absorption
ACN	Acetonitril
Ar-	Aromaten-
a.u.	atomic unit (1 a.u. = 627.51 kcal/mol)
b	breit
Ber.	berechnet
BP	Benzophenon
<i>c</i>	Konzentration
CTAB	<i>N</i> -Cetyl- <i>N,N,N</i> -trimethylammoniumbromid
$\delta$	chemische Verschiebung
<i>d</i>	Schichtdicke
D	Donormolekül
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNMR	dynamische NMR-Untersuchung
DPA	9,10-Diphenylanthracen
dppf	diphenylphosphino-Ferrocen
d. Th.	der Theorie
$\epsilon$	molarer Extinktionskoeffizient/ l*(mol*cm) <sup>-1</sup>
<i>e</i>	äquatorial
E	Energie
EA	Elementaranalyse
EtOH	Ethanol

Exp.	experimenteller Wert
$\Phi_j$	Quantenausbeute des Prozesses $j$
F	Index für Fluoreszenz
GC	Gaschromatographie
Gef.	gefunden
H <sub>F</sub>	heat of formation
HOMO	höchstes besetztes MO (highest occupied molecular orbital)
ISC	<i>intersystem crossing</i>
$^nJ$	Kopplungskonstante über $n$ Bindungen
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante des Prozesses $i$
KOBu	Kalium- <i>tert</i> -butylat
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{\text{Ex}}$	Anregungswellenlänge
$\lambda_{\text{Max}}$	Wellenlänge des Maximums
LUMO	tiefstes unbesetztes MO (lowest unoccupied molecular orbital)
M	molare Masse
MCH	Methylcyclohexan
Me	Methyl-
MeO	Methoxy-
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
P	Index für Phosphoreszenz
Ph	Phenyl-
R	Index für Reaktion oder allgemeiner Rest
RT	Raumtemperatur
S <sub>i</sub>	$i$ -ter Singulettzustand
Schmp.	Schmelzpunkt
schw	schwach
Sens.	Sensibilisator
sh	Schulter
Std.	Stunden

$\tau$	Lebensdauer
T	Temperatur
T <sub>i</sub>	i-ter Triplettzustand
TT	Triplett-Triplett-
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
Triton X-100	<i>p</i> -(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenoxy-poly(oxyethylen)glycol

Auf weitere Abkürzungen und Symbole wird unmittelbar im Text verwiesen.

## Abbildungen

1-1	Beispiele für pharmakologisch aktive Heterocyclen	1
2-1	Jablonski-Diagramm	5
2-2	Beispiele für konfigurationsfixierte trans-Stilbene	16
2-3	Mögliche Konfigurationsfixierungen für cis-Stilbene nach KAUPP (1976)	17
2-4	Strukturvergleich der tricyclischen Antidepressiva Imipramin (a), Desipramin (b), Clomipramin (c) (links) mit Carbamazepin (rechts)	18
2-5	PM3-optimierte Molekülstruktur von Iminostilben mit Benennung der Atome	19
2-6	Photodimerisierung von N-acylierten Dibenzazepinen nach KRICKA (1974 (1))	25
2-7	Feststoffphotodimerisierung von Carbamazepin nach ROBSON (1984)	27
2-8	Sensibilisierte Photodimerisierung N-acylierter Dibenzazepine nach YAMAMOTO (1987)	30
2-9	Schematischer Aufbau einer ionischen Micelle nach DILL und FLORY (DILL, 1981)	34
4-1	Aufbau der verwendeten Bestrahlungsapparatur	42
5-1	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>4</b> in CDCl <sub>3</sub> (500 MHz)	56
5-2	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>14</b> in CDCl <sub>3</sub> (500 MHz)	57
5-3	UV-Absorptionsspektren von <b>1</b> , <b>4</b> , <b>6</b> und <b>7</b> in Methanol bei Raumtemperatur	61
5-4	UV-Absorptionsspektren von <b>1</b> bis <b>3</b> und <b>5</b> in Methanol bei Raumtemperatur	63
5-5	UV-Absorptionsspektren von <b>1</b> und <b>2</b> in Methanol bei Raumtemperatur	63
5-6	UV-Absorptionsspektren von <b>8</b> in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur	65
5-7	UV-Absorptionsspektren von <b>4</b> , <b>8</b> bis <b>10</b> und <b>14</b> in Methanol bei Raumtemperatur	65
5-8	UV-Absorptionsspektren von <b>10</b> und <b>19</b> bis <b>21</b> in Methanol bei Raumtemperatur	66
5-9	UV-Absorptionsspektren von <b>10</b> bis <b>13</b> in Methanol bei Raumtemperatur	66
5-10	Normiertes Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von <b>8</b> in Cyclohexan und Methanol bei Raumtemperatur	68
5-11	Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum von <b>9</b> in Cyclohexan bei Raumtemperatur	70
5-12	Normierte Emissionsspektren von <b>1</b> bis <b>3</b> in Ethanol bei 77 K	72
5-13	Normierte Emissionsspektren von <b>1</b> , <b>4</b> , <b>5</b> und <b>7</b> in Ethanol bei 77 K	72
5-14	Normierte Emissionsspektren von <b>9</b> , <b>10</b> , <b>14</b> und <b>16</b> in Ethanol bei 77 K	73
5-15	Normierte Emissionsspektren von <b>8</b> in MeOH bei Raumtemperatur und in EtOH bei 77 K	73
5-16	T-T-Absorptionsspektren von <b>22</b> in argongesättigtem Acetonitril bei 24°C	74
5-17	T-T-Absorptionsspektren von Benzophenon in argongesättigtem Acetonitril bei 24°C mit Iminostilben <b>1</b> bzw. N-Trifluoracetyl-Iminostilben <b>19</b>	75
5-18	T-T-Absorptionsspektren von Benzophenon in argongesättigtem Aceton bei 24°C mit 10-Br-Iminostilben <b>3</b> bzw. 10-Br-N-Methyl-Iminostilben <b>5</b>	77
5-19	T-T-Absorptionsspektren der acetonsensibilisierten Anregung ( $\lambda_{\text{Ex}} = 308 \text{ nm}$ ) von Iminostilben <b>1</b> in argongesättigtem Acetonitril sowie N-Trifluoracetyl-Iminostilben	78
5-20	Nummerierungsschema und geometrieoptimierte Molekülstruktur von Iminostilben <b>1</b>	79
5-21	Nummerierungsschemata und geometrieoptimierte Molekülstrukturen von <b>2</b> , <b>3</b> und <b>4</b>	81
5-22	Nummerierungsschemata und geometrieoptimierte Molekülstrukturen von <b>8</b> , <b>9</b> und <b>10</b>	83
5-23	Nummerierungsschemata und geometrieoptimierte Molekülstrukturen von <b>8</b> , <b>9</b> und <b>10</b>	85
5-24	Röntgenstrukturen und geometrieoptimierte Molekülstrukturen der zwei isomeren N-Naphthoyl-Iminostilbene <b>17</b> und <b>18</b>	88
5-25	Orbitalvisualisierungen für das HOMO und LUMO von Iminostilben <b>1</b> und N-Methyl-Iminostilben <b>4</b>	91
5-26	Orbitalvisualisierungen für das HOMO und LUMO von N-Formyl-Iminostilben <b>9</b> und N-Acetyl-Iminostilben <b>10</b>	92
5-27	Benzophenonsensibilisierte Photodimerisierung von N-Cyano-Iminostilben <b>8</b> in Acetonitril bei niedrigen Umsätzen	100
5-28	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>8-D</b> in CDCl <sub>3</sub> (500 MHz)	106
5-29	<sup>1</sup> H-NMR-Signale der Cyclobutanprotonen von N-Acetyl-Iminostilben-Dimer ( <b>10-D</b> , links) und N-Formyl-Iminostilben-Dimer ( <b>9-D</b> , rechts) in CDCl <sub>3</sub> (500 MHz)	106
5-30	<sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>10-D</b> in CDCl <sub>3</sub> (500 MHz)	107
5-31	<sup>1</sup> H-NMR Signale der Cyclobutanprotonen des N-Acetyl-Iminostilben-Dimers ( <b>10-D</b> ) in CDCl <sub>3</sub> (500 MHz) und Ergebnisse der Spektrensimulation für die unabhängigen AA'BB'-Spinsysteme der beiden Isomeren	108
5-32	<sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>10-D</b> bei unterschiedlichen Temperaturen in D <sub>8</sub> -Toluol/D <sub>6</sub> -DMSO (300 MHz)	109
5-33	Konformationen von N-Acetyl-Iminostilben-Dimer ( <b>10-D</b> )	111

5-34	Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum von <b>10-D</b> in CDCl <sub>3</sub> (500 MHz)	112
5-35	Berechnete Strukturen von <b>10-D</b> (B3LYP/6-31G*); Bezeichnung, berechnete Bildungswärmen $H_F$ und relative Energien $\Delta H_F$ der Isomere	115
5-36	Nummerierungsschemata und Röntgenstrukturen von <b>8-D</b> ( $R1 = 0.0703$ , $wR2 = 0.1867$ ) und <b>16-D</b> (dargestellt mit zwei CHCl <sub>3</sub> - Molekülen; $R1 = 0.0378$ , $wR2 = 0.0749$ )	116
5-37	Viskosität einer 0.25 molaren wässrigen CTAB-Lösung in Abhängigkeit von der Solubilisatkonzentration ausgewählter Iminostilbenderivate	117
5-38	Viskosität eine 0.25 molaren wässrigen Triton-Lösung in Abhängigkeit von der Solubilisatkonzentration ausgewählter Iminostilbenderivate	118
6-1	Schematische Struktur von Iminostilben <b>1</b> ( $C_5$ -Symmetrie) mit eingetragener Spiegelebene	125
6-2	N-Acetyl-Iminostilben <b>10</b>	126
6-3	Darstellung des Ringinversionsprozesses von Iminostilben	128
6-4	NMR-spektroskopisch unterscheidbare Rotamere von <b>10-D</b>	140
7-1	Beispiele für konfigurationsfixierte cis-Stilbene	150

## Schemata

2-1	Aktivierung und Desaktivierungswege von trans- ( <b>I</b> ) und cis-Stilben ( <b>II</b> ) nach SALTIEL (1993)	11
2-2	Photoreaktionsmöglichkeiten von trans- ( <b>I</b> ) bzw. cis-Stilben ( <b>II</b> )	13
2-3	Regioisomere bei der Cyclobutanbildung unsymmetrisch substituierter Olefine	14
2-4	Stereoisomere und Regioisomere bei der Cyclobutanbildung	15
2-5	Reaktionsmechanismen photochemischer Cycloadditionen	16
2-6	Synthesewege von 2,2'-Diaminodibenzyl und Iminobenzyl	21
2-7	Synthese von Iminostilben aus Iminobenzyl	22
2-8	Synthesemöglichkeiten von Carbamazepin aus Iminostilben	23
2-9	Übersicht über Ringverengungsreaktionen des Iminostilbens (BENDALL, 1972)	24
2-10	Reaktionsschema photochemischer Reaktionen von N-acylierten Dibenzazepinen modifiziert nach ABRAHAM (1988 (1))	28
3-1	Positionen für Strukturvariationen am DibenzazepinGrundgerüst	37
5-1	Synthese der N-alkylierten Dibenzazepine <b>4</b> , <b>6</b> und <b>7</b> aus Iminostilben	47
5-2	Synthese von 10-Brom-N-Methyl-Iminostilben <b>5</b>	48
5-3	Synthese von N-Formyl-Iminostilben <b>9</b>	49
5-4	Synthese der N-acylierten Dibenzazepine <b>10</b> , <b>14</b> , <b>16-18</b>	49
5-5	Synthese von N-Trifluoracetyl-Dibenzazepin <b>19</b>	50
5-6	Syntheseschritte zur Darstellung von 10-Brom-Dibenzazepin <b>3</b>	50
5-7	Syntheseschritte zur Darstellung von 10-Brom-N-Acetyl-Dibenzazepin <b>11</b>	51
5-8	Synthese von 10-Cyano-N-Acetyl-Dibenzazepin <b>12</b>	52
5-9	Synthese von 10-(1-Piperidino)-N-Acetyl-Dibenzazepin <b>13</b>	52
5-10	Syntheserversuch von 10-Methyl-Dibenzazepin nach TOKMAKOV (1995)	53
5-11	Schema zur palladiumkatalysierten Kupplung von 10-Brom-N-Acetyl-Dibenzazepin <b>11</b> mit B-ocyt-9-BBN ( $R_1$ ) bzw. B-cyclohexyl-9-BBN ( $R_2$ )	53
5-12	Synthese von N-Cyano-Dibenzazepin <b>8</b>	54
5-13	Synthese von N-Benzophenoxycarbonyl-Dibenzazepin <b>22</b>	55
5-14	Nummerierungsschemata von N-(1-Naphthoyl)-Iminostilben <b>17</b> und N-(2-Naphthoyl)-Iminostilben <b>18</b>	87
5-15	Nummerierungsschema des N-Acetyl-Iminostilben-Dimers <b>10-D</b>	107
5-16	Mögliche Konformationen einer Dibenzazepineinheit von <b>10-D</b> in Lösung	110
6-1	Photoprozesse von N-acylierten Dibenzazepinen (DBA) nach Variante (a)	141
6-2	Photoprozesse von N-acylierten Dibenzazepinen (DBA) nach Variante (b)	142

## Tabellen

2-1	Photophysikalische Daten von trans- ( <b>I</b> ) und cis-Stilben ( <b>II</b> )	10
2-2	Photodimerisierung von N-Acetyl-Iminostilben <b>10</b> in verschiedenen Lösungsmitteln bei direkter und benzophenonsensibilisierter Bestrahlung bei 25°C	32
2-3	Triplettenenergietransfer im System Benzophenon/ N-Valeroyl-Iminostilben <b>15</b>	32
5-1	Chemische Verschiebung $\delta$ der Protonen an C10 und C11 im $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)	56
5-2	Chemische Verschiebung $\delta$ der Protonen an C11 im $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)	57
5-3	Chemische Verschiebung $\delta$ der C10-C11 Protonen in den AB-Spinsystemen ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)	58
5-4	Chemische Verschiebung $\delta$ der Protonen an C11 im $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)	58
5-5	Chemische Verschiebung $\delta$ von ausgewählten $^{13}\text{C}$ -Signalen ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)	59
5-6	Chemische Verschiebung $\delta$ der C10-C11-Signale ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)	60
5-7	Chemische Verschiebung $\delta$ des C10-Signals ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)	60
5-8	Chemische Verschiebung $\delta$ der C10-C11-Signale bei Substitution in 10-Stellung ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)	60
5-9	Absorptionseigenschaften von <b>1</b> , <b>4</b> , <b>6</b> und <b>7</b> ( $\lambda_{\text{Max}}$ in nm, $\log \epsilon$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln	62
5-10	Absorptionseigenschaften von <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> und <b>5</b> ( $\lambda_{\text{Max}}$ in nm, $\log \epsilon$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln	64
5-11	Absorptionseigenschaften von <b>8</b> bis <b>23</b> ( $\lambda_{\text{Max}}$ in nm, $\log \epsilon$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln	67
5-12	UV-Absorptionsmaxima sowie Fluoreszenzeigenschaften von <b>8</b> in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur	69
5-13	Absorptionsmaxima und Fluoreszenzeigenschaften von <b>9</b> in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur	70
5-14	Emissionsmaxima ( $\lambda_{\text{Max}}$ in nm), Lebensdauer ( $\tau_p$ in ms) und Phosphoreszenzquantenausbeuten $\Phi_p$ ausgewählter Verbindungen bei 77 K in Ethanol bzw. Methylcyclohexan, $\lambda_{\text{Ex}} = 300 \text{ nm}$	71
5-15	T-T-Absorptionsmaxima $\lambda_{\text{TT}}$ , Triplettenlebensdauer $\tau_T$ , Absorptionskoeffizienten $\epsilon_{\text{TT}}$ sowie Löschkonstanten $k_1$ für Iminostilbenderivate nach sens. Anregung in argongesättigten Lösungen	76
5-16	Vergleich von berechneten Geometrieparametern mit den experimentellen Werten für <b>1</b>	80
5-17	Vergleich von berechneten Geometrieparametern von <b>2</b> bis <b>4</b> mit den experimentellen und berechneten Werten für Iminostilben <b>1</b>	82
5-18	Vergleich von berechneten Geometrieparametern von <b>8</b> bis <b>10</b> mit den berechneten Werten für Iminostilben <b>1</b> und den experimentellen Werten für N-Acetyl-Iminostilben <b>10</b>	84
5-19	Vergleich von berechneten Geometrieparametern von <b>19</b> bis <b>21</b> mit den experimentellen Werten für Carbamazepin <b>21</b>	86
5-20	Vergleich der Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse von <b>17</b> und <b>18</b> mit den berechneten Geometrieparametern	89
5-21	Berechnete MO-Energien und Energiedifferenzen zwischen HOMO und LUMO (B3LYP/6-31G*) für ausgewählte Verbindungen	90
5-22	Normierte Betragsquadrate der MO-Koeffizienten von HOMO und LUMO (B3LYP/6-31G*) für die Verbindungen <b>1</b> , <b>4</b> und <b>8</b>	92
5-23	Normierte Betragsquadrate der MO-Koeffizienten von HOMO und LUMO (B3LYP/6-31G*) für die Verbindungen <b>9</b> , <b>10</b> , <b>19</b> und <b>21</b>	93
5-24	Rohproduktzusammensetzung nach Bestrahlung in argongesättigtem Acetonitril bei 20°C, Eduktkonzentration $c = 0.1 \text{ mol/l}$	96
5-25	Rohproduktzusammensetzung nach Bestrahlung in argongesättigtem Acetonitril bei 20°C, Eduktkonzentration $c = 0.01 \text{ mol/l}$	97
5-26	Rohproduktzusammensetzung nach Bestrahlung in argongesättigtem Aceton bei 20°C, Eduktkonzentration $c = 0.1 \text{ mol/l}$	99
5-27	Rohproduktzusammensetzung nach benzophenonsensibilisierter Bestrahlung in argongesättigtem Acetonitril bei 20°C	100
5-28	Rohproduktzusammensetzung nach Bestrahlung von N-Acetyl-Iminostilben <b>10</b> in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°C	101
5-29	Rohproduktzusammensetzung nach Feststoffbestrahlung (untemperiert)	103
5-30	Rohproduktzusammensetzung nach Feststoffbestrahlung in wässriger Suspension bei 20°C	104
5-31	Chemische Verschiebungen $\delta$ (in ppm) der Isomere von <b>10-D</b> aus der Spektrensimulation	108
5-32	Kopplungskonstanten $J$ (in Hz) der Isomere von <b>10-D</b> aus der Spektrensimulation	108
5-33	NOE-Kontakte aus dem NOESY-Spektrum von <b>10-D</b> und ermittelte Abstände der Protonen aus dem geometrieoptimierten Molekül (B3LYP/6-31G*)	112
5-34	Vergleich von berechneten Geometrieparametern von <b>10-D</b> und <b>10</b> mit den experimentellen Werten von <b>10-D</b>	114

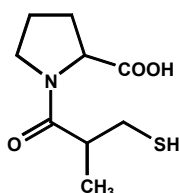




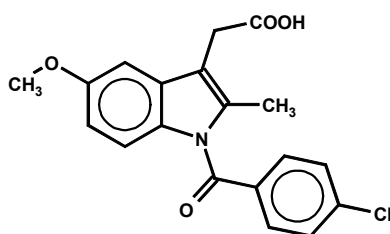
## 1 Einleitung

Heterocyclen stellen aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt und interessanten Eigenschaften eine wichtige Stoffklasse der organischen Chemie dar. Es sind cyclische Verbindungen, die neben Kohlenstoff weitere Heteroatome als Ringglieder enthalten. Die am häufigsten anzutreffenden Heteroelemente sind Sauerstoff und Stickstoff, daneben oft auch Schwefel sowie Phosphor. Aufgrund der möglichen Kombinationen von Heteroatomen, der unterschiedlichen Ringgrößen sowie der Möglichkeit zur Kondensation mit weiteren Ringen ergeben sich fast unbegrenzte strukturelle Variationsmöglichkeiten, wobei die Eigenschaften der Verbindungen maßgeblich durch die Art, Zahl und Anordnung der Heteroatome bestimmt werden.

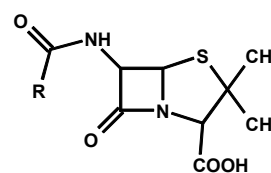
Weit mehr als die Hälfte aller heute bekannten Naturstoffe enthalten heterocyclische Strukturelemente. So sind Porphyrinheterocyclen an wichtigen biologischen Prozessen, wie zum Beispiel der Photosynthese (Chlorophyll) und der Sauerstoffübertragung im Blut (Hämoglobin), beteiligt. Auch zahlreiche pharmakologisch aktive Verbindungen enthalten heterocyclische Strukturelemente (s. Abb. 1-1). Zu den heterocyclischen Aminosäuren gehören Prolin, Histidin und Tryptophan.



Captopril



Indometacin



Penicillin

**Abbildung 1-1:** Beispiele für pharmakologisch aktive Heterocyclen

Dass Heterocyclen geeigneter Struktur photochemische Reaktionen eingehen können, ist seit langem bekannt. Im Bereich der Biochemie erfolgten umfangreiche Untersuchungen zu photochemischen Reaktionen von DNA-Bestandteilen. Für die charakteristische Struktur und die Funktionsfähigkeit der DNA sind insbesondere stickstoffhaltige Heterocyclen, die Purinbasen Adenin und Guanin sowie die Pyrimidinbasen Thymin und Cytosin, verantwortlich. Bei der Bestrahlung von DNA mit kurzwelligem UV-Licht kann es zur Bildung eines Cycloadditionsproduktes zweier Pyrimidinbasen kommen. Dadurch wird die DNA an dieser Stelle ge-

schädigt und muss vom Organismus repariert werden, um Fehler bei der Replikation zu vermeiden.

Auch andere biologisch relevante heterocyclische Verbindungen sind photochemisch reaktiv. Zu nennen sind hier insbesondere Cumarinderivate (Psoralene), die therapeutisch zur Behandlung der Psoriasis (Schuppenflechte) eingesetzt werden. Das Wirkprinzip der sogenannten PUVA-Therapie beruht auf einer photochemischen Cycloadditionsreaktion des in den Doppelstrang intercalierten Psoralens mit den Pyrimidinbasen der DNA, wobei in der Hauptsache Monocycloaddukte gebildet werden. Da Psoralene über zwei reaktive Stellen im Molekül verfügen, besteht darüber hinaus die Möglichkeit zur kovalenten Quervernetzung der beiden DNA-Stränge („cross-link“).

Neben dem geschilderten medizinischen Nutzen sind aber auch zahlreiche Fälle von photochemisch bedingten Nebenwirkungen von Arzneistoffen bekannt geworden. Solche photoallergischen Reaktionen treten relativ häufig auf und sind bei der Behandlung von Patienten mit derartigen Wirkstoffen zu berücksichtigen.

Bei den beschriebenen Additionsreaktionen handelt es sich mechanistisch gesehen um  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen. Reaktionen diesen Typs sind im Gegensatz zu thermischen  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen nach den Regeln der Orbitalsymmetrie photochemisch erlaubt. Sie spielen seit ihrer Entdeckung zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine große Rolle in der organischen Photochemie, da sie einen einfachen synthetischen Zugang zu Cyclobutanen ermöglichen. Technische Anwendung finden sie unter anderem bei der photochemischen Vernetzung von Polymeren, zum Beispiel beim Härten von Lacken.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Dibenz[b,f]azepinen, die nach ihrer Stammverbindung auch als Iminostilbene bezeichnet werden. Dazu sollen zunächst unterschiedlich substituierte Derivate synthetisiert und anschließend hinsichtlich ihrer spektroskopischen, photochemischen sowie strukturellen Eigenschaften charakterisiert werden. Weiterhin soll untersucht werden, welche Voraussetzungen für die  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition der Dibenzazepine erforderlich sind, wie diese mechanistisch abläuft und ob reaktive Zwischenstufen daran beteiligt sind. Schließlich soll die Frage beantwortet werden, welche Auswirkung die Solubilisierung von ausgewählten Dibenzazepinderivaten und deren Photodimerisierung auf die makroskopischen Eigenschaften von wässrigen micellaren Tensidlösungen hat.

## 2 Grundlagen und Kenntnisstand

### 2.1 Grundlagen der Photochemie

Die für den Ablauf von thermischen Reaktionen (Reaktionen im elektronischen Grundzustand) erforderliche Aktivierungsenergie wird dem System durch die Zufuhr von Wärme (thermischer Energie) zur Verfügung gestellt. Im Gegensatz dazu ist bei photochemischen Reaktionen die Zufuhr von Energie in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht erforderlich. Dabei wird mindestens einer der Reaktionspartner durch die Absorption von Photonen in einen elektronisch angeregten Zustand überführt. Das eingestrahlte Licht besitzt je nach Wellenlänge bzw. Frequenz eine unterschiedliche Energie  $E$ . Die Wellenlänge  $\lambda$  und die Frequenz  $\nu$  sind mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  durch die Gleichung  $c = \lambda * \nu$  miteinander verknüpft. Weiterhin gilt der Zusammenhang  $E = h * \nu$ , der die Beziehung zwischen der Lichtenergie und der Frequenz herstellt. Für den bei photochemischen Reaktionen wichtigen Spektralbereich zwischen  $200 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$  ergeben sich damit Energien im Bereich von etwa 150-600 kJ/mol. Um diese Energie aufzunehmen, müssen die Reaktanden photochemischer Reaktionen bestimmte strukturelle Voraussetzungen erfüllen. Moleküle bzw. Molekülteile, welche die Strahlung absorbieren können, werden als Chromophore bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand des Chromophors entspricht danach der Energie des eingestrahlichten Lichtes.

In der organischen Photochemie werden die Elektronen zumeist aus  $\pi$ - oder (nichtbindenden)  $n$  - Orbitalen heraus in antibindende Molekülorbitale ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) angeregt. Von praktischer Bedeutung sind meist  $n\pi^*$ - sowie  $\pi\pi^*$ - Elektronenübergänge.

Gepaarte Elektronen liegen nach den *Hundschen* Regeln mit entgegengesetztem Spin vor. Die Multiplizität eines Zustandes wird zu dessen Charakterisierung verwendet und berechnet sich nach:

$$M = 2 * |S| + 1 \quad (2.1)$$

mit  $M$  = Spinmultiplizität und  $S$  = Gesamtspinquantenzahl.

Sind alle Elektronen gepaart ( $M = 1$  und  $S = 0$ ), spricht man von einem Singulettzustand. Der elektronische Grundzustand eines organischen Moleküls ist in der Regel ein Singulettzustand ( $S_0$  – Zustand).

Für die elektronischen Übergänge bei der Lichtabsorption gelten die folgenden Übergangsregeln (BECKER, 1991):

Die **Spinauswahlregel** besagt, dass Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität verboten sind. Demnach wäre das Besetzen eines Triplettzustandes aus einem Singulettzustand heraus nicht möglich. Dennoch kann man unter bestimmten Voraussetzungen diesen Vorgang beobachten. Die Spinauswahlregel gilt streng nur bei der alleinigen Betrachtung des Spins. Das ist in der Regel bei Atomen mit niedriger Ordnungszahl in guter Näherung gestattet (*Russel-Saunders-Kopplung*). Bei der Anwesenheit von schweren Atomen kommt es jedoch zu einer ausgeprägten magnetischen Wechselwirkung zwischen dem Spinsmoment  $\vec{s}_i$  und dem Bahndrehimpuls  $\vec{l}_i$  der einzelnen Elektronen  $i$ , was zu einer Mischung der reinen Spinzustände führt. Aus der Summe der beiden Momente erhält man das Gesamtmoment  $\vec{j}_i$  der einzelnen Elektronen, das durch Vektoraddition zum resultierenden Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  der Elektronenhülle führt (*jj-Kopplung*). Für den Spin-Bahn-Kopplungsoperator  $H_{SO}$  kann man formulieren:

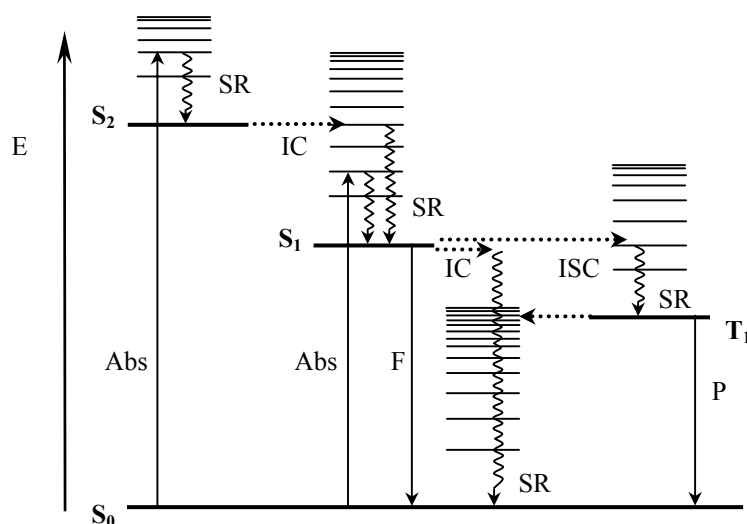
$$H_{SO} = \frac{\mu_0}{2\pi} \mu^2 \sum_i^n \sum_k^m \frac{Z_k * [\vec{l}_i * \vec{s}_i]}{(\vec{r}_{ik})^3} \quad (2.2).$$

Die Wechselwirkung nimmt mit steigender Kernladungszahl  $Z_k$  des Atoms  $k$  und mit sinkendem Abstand  $r_{ik}$  zwischen Elektron und Kern zu. Durch die Kopplung zwischen Spin- und Bahnmoment wird das Spinverbot zunehmend gelockert. Die Spin-Bahn-Kopplung kann folgendermaßen realisiert werden: Zum einen kann ein schweres Atom (z.B. Br, I) kovalent in das Molekül eingebaut werden (*innerer Schweratomeffekt*). Andererseits kann die Spin-Bahn-Kopplung durch die Verwendung von schweratomhaltigen Lösungsmitteln (z.B. Ethyliodid, Dibromethan) erreicht werden (*äußerer Schweratomeffekt*).

Weiterhin wird das Verbot für den Singulett-Triplett-Übergang durch steigende elektronische Kopplungen zwischen Singulett- und Triplettzuständen sowie durch sinkende Energiedifferenzen zwischen den beiden Zuständen gelockert („Gap-Regel“).

Die **Symmetrierauswahlregel** verlangt für erlaubte Übergänge, dass das Produkt der Wellenfunktionen des Grund- und des angeregten Zustandes die gleichen Symmetrieeigenschaften haben muss wie eine der Komponenten des Dipolmomentoperators. Bei Molekülen mit einem Symmetriezentrum gilt die **Laporte-Regel**. Diese besagt, dass nur Übergänge zwischen Zuständen erlaubt sind, deren Wellenfunktion ungleiche Paritäten besitzen, das heißt nur Übergänge gerade-ungerade und ungerade-gerade sind erlaubt. Nach der **Überlappungsauswahlregel** sind  $n\pi^*$ -Übergänge in Molekülen mit Heteroatomen verboten, bei denen das  $n$ -Orbital ein am Heteroatom lokalisiertes  $p$ -Atomorbital ist und senkrecht zur  $\pi$ -Ebene steht.

Die Gesamtenergie  $E$  eines Moleküls setzt sich additiv aus den Beträgen der elektronischen Energie  $\varepsilon_{el}$ , Schwingungsenergie  $\varepsilon_{vib}$ , Rotationsenergie  $\varepsilon_{rot}$  sowie der Nullpunktenergie  $\varepsilon_0$  zusammen. Hinzu kommt die Translationsenergie  $\varepsilon_{Trl}$  des Moleküls, die hier aber vernachlässigt werden kann. Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung führt zu einer Änderung der Gesamtenergie, wobei die aufgenommene Energie unterschiedlich auf die einzelnen Energiebeträge verteilt wird. Die elektronische Anregung erfolgt ausgehend vom elektronischen Grundzustand nach dem *Franck-Condon-Prinzip* vertikal in einen höheren Singulettzustand  $S_n$ . Typische Geschwindigkeitskonstanten für die elektronische Anregung liegen im Bereich von  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Als erster Desaktivierungsschritt schließt sich in kondensierten Systemen die *Schwingungsrelaxation* (SR) zum Schwingungsgrundzustand des ersten elektronischen Anregungszustandes  $S_1$  an, wobei thermische Energie an die Umgebung abgegeben wird. Falls die Lichtabsorption zu höher angeregten elektronischen Zuständen ( $S_2, S_3, \dots$ ) geführt hat, erfolgt zuvor der ebenfalls strahlungslose Übergang in den  $S_1$ -Zustand unter Erhalt der Multiplizität durch innere Umwandlung (*internal conversion*, IC). Der  $S_1$ -Zustand wird nach ca.  $10^{-12} \text{ s}$  erreicht. Zur übersichtlichen Darstellung der sich an die Lichtabsorption  $Abs$  ( $h\nu$ ) anschließenden monomolekularen Folgeprozesse dient ein vereinfachtes Termschema, das sogenannte *Jablonski-Diagramm* (Abb. 2-1).



**Abbildung 2-1:** Jablonski – Diagramm

$E$  = Energie, Abs = Lichtabsorption, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, IC = internal conversion, ISC = intersystem crossing, SR = Schwingungsrelaxation.

Strahlungsprozesse sind durch gerade Pfeile, strahlungslose Prozesse durch unterbrochene bzw. Wellenpfeile gekennzeichnet.

Die Desaktivierung des  $S_1$  – Zustandes kann aufgrund seiner relativ zu den höher angeregten Singulettzuständen längeren Lebensdauer durch verschiedene Prozesse erfolgen:

- durch Emission eines Lichtquants (*Fluoreszenz*,  $h\nu_F$ ) vom Schwingungsgrundzustand des  $S_1$ -Niveaus und anschließender direkter Rückkehr zu verschiedenen Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustandes  $S_0$  mit Geschwindigkeitskonstanten von  $k_F = 10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$ ,
- durch erneute *internal conversion* (IC), gefolgt von *Schwingungsrelaxation* (SR). Hier handelt es sich um einen strahlungslosen Übergang von  $S_1$  in ein höheres Schwingungsniveau von  $S_0$  bei der Kreuzung oder Berührung der Hyperfläche des angeregten Zustandes mit der des Grundzustandes unter Abgabe von Wärme an das umgebende Medium,
- durch den spinverbotenen Übergang in einen meist schwingungsangeregten Triplettzustand  $T_n$ . Dieser strahlungslose Prozess verläuft unter Spinumkehr („Spinflip“) eines Elektrons und wird als *intersystem crossing* (ISC) bezeichnet. Aufgrund der bereits genannten Spinauswahlregel verläuft dieser Prozess meistens relativ langsam, wobei er jedoch unter bestimmten Bedingungen mit  $k_F$  bzw.  $k_{IC}$  konkurrieren kann. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen bei  $k_{ISC(ST)} = 10^6 - 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Durch strahlungslose Desaktivierung (IC, SR) wird schließlich das Schwingungsgrundniveau des  $T_1$ -Zustandes erreicht.

Der Triplettzustand ist durch die Anwesenheit von zwei ungepaarten Elektronen mit parallelem Spin im Molekül gekennzeichnet. Nach Gleichung (2.1) ergibt sich mit dem Gesamtspin  $S = 1$  eine Multiplizität von  $M = 3$ . Ebenso wie die Besetzung des Triplettzustandes verläuft auch dessen Entvölkerung im Vergleich zu anderen Desaktivierungsprozessen relativ langsam.

Die Desaktivierung des  $T_1$ -Zustandes kann wiederum auf verschiedenen Wegen erfolgen:

- strahlungslos (ISC, SR) durch Rückkehr in den Singulettgrundzustand  $S_0$  mit Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ISC(TS)} = 10^{-1} - 10^4 \text{ s}^{-1}$ ,
- durch Emission von Lichtquanten (*Phosphoreszenz*,  $h\nu_P$ ) und Rückkehr zu  $S_0$ . Das dabei emittierte Licht ist aufgrund der energetischen Lage des Triplettts charakteristisch zu langen Wellenlängen verschoben, da bereits ein Teil der zuvor aufgenommenen Energie als Wärme abgegeben wurde. Für die Phosphoreszenz findet man Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von  $k_P = 10^{-2} - 10^4 \text{ s}^{-1}$ ,

- strahlungslos durch intermolekulare *Energieübertragung* (Sensibilisierung bzw. Löschung).

Die Photosensibilisierung ist bei Molekülen, die nur in geringem Maße über einen *intersystem crossing*-Prozess in den Triplettzustand gelangen, eine brauchbare Methode zur Populierung des Triplettzustandes. Ein typischer Tripletttdonor  $^3D^*$  ist ein Molekül, das mit hoher ISC-Quantenausbeute in den Triplettzustand gelangt und dessen Triplettenergie  $E_T$  größer ist als die des Akzeptors A. Das triplettangeregte Donormolekül  $^3D^*$  kann nun seine Energie über einen bimolekularen Prozess auf ein Akzeptormolekül  $^1A$  übertragen (Desaktivierungs- oder Quenchprozess), welches dadurch in den Triplettzustand gelangt (Aktivierung bzw. Sensibilisierung). Für den Gesamtprozess gilt:



Neben den bisher besprochenen Prozessen sind insbesondere chemische Reaktionen von Molekülen in angeregten Zuständen von praktischer Bedeutung. Photochemische Reaktionen können sowohl vom tiefsten angeregten Singulett- ( $S_1$ ) als auch Triplettzustand ( $T_1$ ) ausgehen. Wie in der chemischen Kinetik üblich, unterscheidet man auch bei photochemischen Reaktionen zwischen mono- und bimolekularen Photoreaktionen. Zu den monomolekularen Photoreaktionen gehören unter anderem *cis-trans*-Isomerisierungen, Zerfälle (z.B. Stickstoffabspaltung, Decarbonylierung) und Umlagerungen. Bimolekular verlaufen hingegen Protonen- und Elektronenübertragungsreaktionen, Photodimerisierungen und weitere Cycloadditionen. Triplettzustände spielen aufgrund ihrer langen Lebensdauer oft eine wichtige Rolle bei bimolekularen photochemischen Reaktionen. Die Möglichkeit einer bimolekularen Triplettenergieübertragung wurde bereits erwähnt.

Abgesehen von Energieübertragungen über größere Entfernungen erfolgen bimolekulare Reaktionen entweder über einen *Begegnungskomplex* oder einen *Exciplex* (mit zwei unterschiedlichen Partnern) bzw. ein *Excimer* (mit identischen Partnern). Unter einem *Exciplex* oder *Excimer* versteht man einen Komplex aus einem angeregten und einem nichtangeregten Molekül. Ein solcher Komplex liegt vor, wenn bei einem chemischen Individuum im angeregten Zustand die Bindungsenergie zwischen den beteiligten Molekülen größer ist als die mittlere kinetische Energie des Gesamtteilchens (KLESSINGER, 1989). Die Desaktivierung des Begegnungskomplexes, *Exciplexes* bzw. *Excimers* kann durch Emission, durch Energie- oder Elektronenübertragung und auch durch bimolekulare Photoreaktion geschehen (SCHULTEN, 1976). Die Fluoreszenz von *Excimeren* ist wegen dem abstoßenden Potential des Grundzustandes strukturlos. Sie ist gegenüber der Fluoreszenz des Monomers langwellig verscho-

ben und wird erst bei höheren Konzentrationen ( $c \geq 10^{-2}$  mol/l) beobachtet. Excimerbildung wird oft bei aromatischen Kohlenwasserstoffen gefunden, da für die Bildung des *Excimers* eine „sandwich-artige“ Anordnung der Moleküle erforderlich ist, was häufig bei aromatischen Molekülen auftritt.

Da alle bisher dargestellten Desaktivierungswege in Konkurrenz zueinander stehen, nutzt man zur Charakterisierung der Effizienz eines Einzelprozesses gegenüber anderen ablaufenden Prozessen häufig den Begriff der *Quantenausbeute*  $\Phi_j$ , welche folgendermaßen definiert ist:

$$\Phi_j = \frac{n_A}{n_Q} \quad (2.4)$$

mit  $n_A$  = Anzahl der Moleküle A, bei denen der Prozess  $j$  stattfindet und  $n_Q$  = Anzahl der vom gesamten System absorbierten Lichtquanten.

So gilt für die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  die Beziehung:

$$\Phi_F = \frac{n_F}{n_Q} \quad (2.5).$$

In Abwesenheit von photochemisch initiierten Kettenreaktionen liegen die Quantenausbeuten der Einzelprozesse immer zwischen null und eins. Für einen allgemein gültigen Fall bedeutet das also:

$$\Phi_F + \Phi_{IC} + \Phi_{ISC(ST)} + \Phi_R = 1 \quad (2.6).$$

Das heißt, die absorbierten Quanten werden anteilmäßig für die Teilprozesse *Fluoreszenz* (F), *internal conversion* (IC), *intersystem crossing* (ISC) sowie mono- und bimolekulare *Photoreaktion* (R) mit den ihrer Effizienz entsprechenden Quantenausbeuten  $\Phi_j$  genutzt.

Quantenausbeuten können ebenso durch die Geschwindigkeitskonstanten  $k_j$  der einzelnen Prozesse beschrieben werden. So gilt für die Quantenausbeute der Fluoreszenz  $\Phi_F$  eines nicht reagierenden Moleküls unter Vernachlässigung von thermisch induzierter Fluoreszenz und bei der Abwesenheit von Löschern die Beziehung:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC(ST)}} \quad (2.7).$$

Der Reziprokwert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_j$  eines Prozesses  $j$  wird als die Lebensdauer  $\tau_j$  des Ausgangszustandes bezeichnet. Wenn als einziger Desaktivierungsweg die spontane Emission von Strahlung möglich ist, so bezeichnet man die mittlere Zeit, die ein Molekül im angeregten Zustand verbleibt, als seine *natürliche Lebensdauer*  $\tau_0$ .

Der zeitliche Verlauf der Konzentration der angeregten Moleküle  $[A^*]$  lässt sich durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben (2.8):



$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k_0 * [A^*] \quad (2.8)$$

mit  $k_0$  = Geschwindigkeitskonstante der spontanen Emission.

Das integrierte Zeitgesetz (2.9) beschreibt das monoexponentielle Abklingen dieser Emission:

$$\frac{[A^*]}{[A^*]_0} = \exp(-k_0 * t) \quad (2.9),$$

wobei der reziproke Wert von  $k_0$  der oben definierten natürlichen Lebensdauer entspricht:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_0} \quad (2.10).$$

Die *wahre Lebensdauer*  $\tau_j$  berücksichtigt nun alle weiteren Desaktivierungsmöglichkeiten, die zur spontanen Emission in Konkurrenz treten können. Wenn nur Prozesse erster Ordnung an der Desaktivierung beteiligt sind, gilt an Stelle von (2.10) die Beziehung (2.11):

$$\tau_j = \frac{1}{k_0 + \sum_i k_i} \quad (2.11),$$

mit  $k_i$  = Geschwindigkeitskonstanten aller anderen Desaktivierungsprozesse.

Für die wahre Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_F$  ergibt sich unter den genannten Voraussetzungen:

$$\tau_F = \frac{1}{k_F + k_{IC} + k_{ISC(ST)}} \quad (2.12).$$

Die Geschwindigkeitskonstanten können aus den jeweiligen experimentell bestimmbar Quantenausbeuten sowie deren unterschiedlicher Lebensdauer berechnet werden:

$$k_j = \frac{\Phi_j}{\tau_j} \quad (2.13).$$

Die Verknüpfung der Gleichungen (2.7) und (2.12) liefert so zum Beispiel für die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  die Beziehung (2.14):

$$\Phi_F = k_F * \tau_F \quad (2.14).$$

Analog lassen sich die Quantenausbeuten der übrigen Desaktivierungsprozesse herleiten.

Die Anwesenheit eines Löschers verringert sowohl die Quantenausbeute als auch die Lebensdauer eines angeregten Moleküls. Fluoreszenzlöschungen können unter anderem durch die Anwesenheit von Sauerstoff (chemisches Löschen) sowie durch hohe Konzentrationen des fluoreszierenden Moleküls selbst (Konzentrationslöschung) hervorgerufen werden. Alle oben hergeleiteten Beziehungen gelten deshalb nur bei Abwesenheit von Löschern. Man bestimmt die jeweilige Lebensdauer und die Quantenausbeuten unter Verwendung von inertgasgesättigten Lösungen in hoher Verdünnung. Darüber hinaus kann Sauerstoff auch Tripletzustände

effizient löschen, was bei der praktischen Durchführung der Bestrahlungsexperimente sowie bei spektroskopischen Untersuchungen zu berücksichtigen ist (s. Abschnitt 4, S. 39).

## 2.2 Photochemie von Stilbenen

Photochemische Reaktionen von Stilbenen (1,2-Diphenylethene) sind aus der chemischen Literatur seit langem bekannt. So berichteten *Ciamician* und *Silber* bereits 1902 über die photochemische Dimerisierung von *trans*-Stilben (CIAMICIAN, 1902), wobei die exakte Strukturaufklärung der Photodimeren erst viele Jahre später gelang (FULTON, 1947; DUNITZ, 1949; SHECHTER, 1963). Auch die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung des Stilbens ist seit beinahe 100 Jahren bekannt (STÖRMER, 1909). Während zu Beginn des 20. Jahrhunderts vor allen Dingen präparative Untersuchungen den inhaltlichen Schwerpunkt der Forschung ausmachten, rückten später zunehmend mechanistische und kinetische Details in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Dieser Trend ist auf die Etablierung von modernen, zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden, wie der Laserspektroskopie bis in den Pico- und Femtosekundenbereich, sowie computerchemischer Methoden zurückzuführen.

**Tabelle 2-1:** Photophysikalische Daten von *trans*- (I) und *cis*-Stilben (II) nach KAUPP (1976) und MEIER (1992)

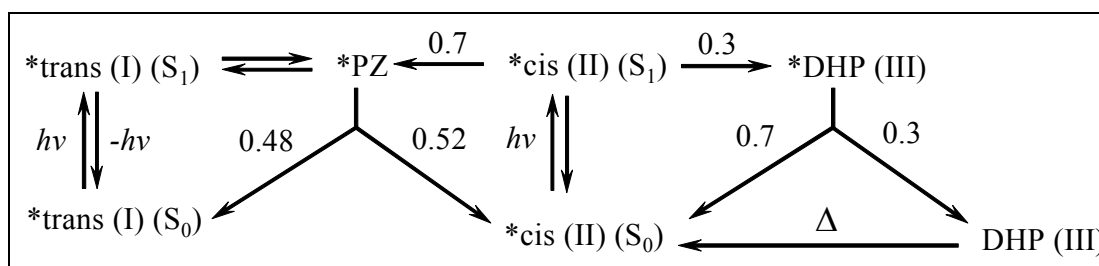
Verbindung	$\lambda_{\text{Max}}$ (nm), log $\epsilon$ (in Ethanol)	$E(S_1)$ (kJ/mol)	$\tau_F$ (293 K)	$E(T_1)$ (kJ/mol)
<i>trans</i> - Stilben (I)	226 sh (4.19), 229 (4.21), 237 sh (4.05), 296 (4.46), 308 (4.45), 320 sh (4.25).	370	80-140 ps	206
<i>cis</i> -Stilben (II)	224 (4.34), 277 (4.02)	359	0.7-1.4 ps	238

Aktuell hat das Interesse an stilbenoiden Verbindungen für materialwissenschaftliche Anwendungen stark zugenommen (MEIER, 1992). In Abhängigkeit von ihrem jeweiligen Einsatzgebiet sind dabei entweder die spezifischen Emissionseigenschaften der Stilbenderivate oder ihre photochemische Reaktivität von Interesse.

Einige Stilbene besitzen ausgezeichnete Emissionseigenschaften, was ihre Verwendung als optische Aufheller und den Einsatz als Chromophore in Farbstofflasern ermöglicht. Andererseits kann die Fähigkeit zur photochemischen Dimerisierung genutzt werden, um Polymerketten zu vernetzen, wenn geeignete Stilbenderivate in den Seitenketten vorhanden sind. Daneben sei erwähnt, dass Stilbenbausteine in das Rückgrat oder die Seitenkette von Polyme-

ren eingebaut werden, die lichtempfindliche flüssigkristalline Phasen ausbilden können. Ein aktuelles Forschungsgebiet sind Materialien mit nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften, bei denen auch Stilbene zum Einsatz kommen. Es konnte gezeigt werden, dass einige Donor-Akzeptor-substituierte Stilbene sehr gute NLO-Eigenschaften besitzen (vgl. MEIER, 1992).

Im Gegensatz zu nichtkonjugierten Olefinen wie Ethen oder alkylsubstituierten Ethenen, absorbieren Stilbene aufgrund ihres ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystems relativ langwellig, was in der Regel ihre selektive direkte Anregung im präparativen Maßstab ermöglicht (KAUPP, 1976). Stilben und Stilbenderivate kommen in zwei stereo-isomeren Formen vor, die im Folgenden als *cis*- (bzw. *Z*-) (II) und *trans*-Stilben (bzw. *E*-Stilben) (I) bezeichnet werden. Die beiden Isomere unterscheiden sich sowohl in ihren Absorptionseigenschaften als auch hinsichtlich ihrer Fluoreszenzeigenschaften, wie in Tabelle 2-1 gezeigt wird.



**Schema 2-1:** Aktivierung und Desaktivierungswege von *trans*- (I) und *cis*-Stilben (II) nach SALTIEL (1993)

Das Maximum der langwelligen Absorptionsbande des *cis*-Isomeren ist im Vergleich zu der des *trans*-Isomeren etwas intensitätsschwächer und um  $\Delta\lambda = -19$  nm (in Ethanol) zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Darüber hinaus beobachtet man beim *cis*-Stilben, ähnlich wie bei den meisten substituierten *cis*-Stilbenen, relativ breite und unstrukturierte Banden, während man im Absorptionsspektrum des *trans*-Isomers eine Feinstruktur findet, die bei tiefen Temperaturen eine ausgeprägte Schwingungsstruktur aufweist. Für diese Unterschiede wird die starke Verdrillung des *cis*-Isomers entlang der olefinischen Doppelbindung verantwortlich gemacht, während das *trans*-Isomer eine nahezu planare Struktur besitzt. Die physikalische Desaktivierung des angeregten Singulettzustandes  $S_1$  kann durch Fluoreszenz, *internal conversion* sowie durch *intersystem crossing* erfolgen. Stilben sowie die meisten stilbenoiden Verbindungen haben geringe Quantenausbeuten für den Übergang in den  $T_1$ -Zustand ( $\Phi_{ISC(ST)} \approx 0.002$ ), so dass der ISC-Prozess für die Desaktivierung der angeregten Singulettzustände zu vernachlässigen ist. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind ebenfalls niedrig,

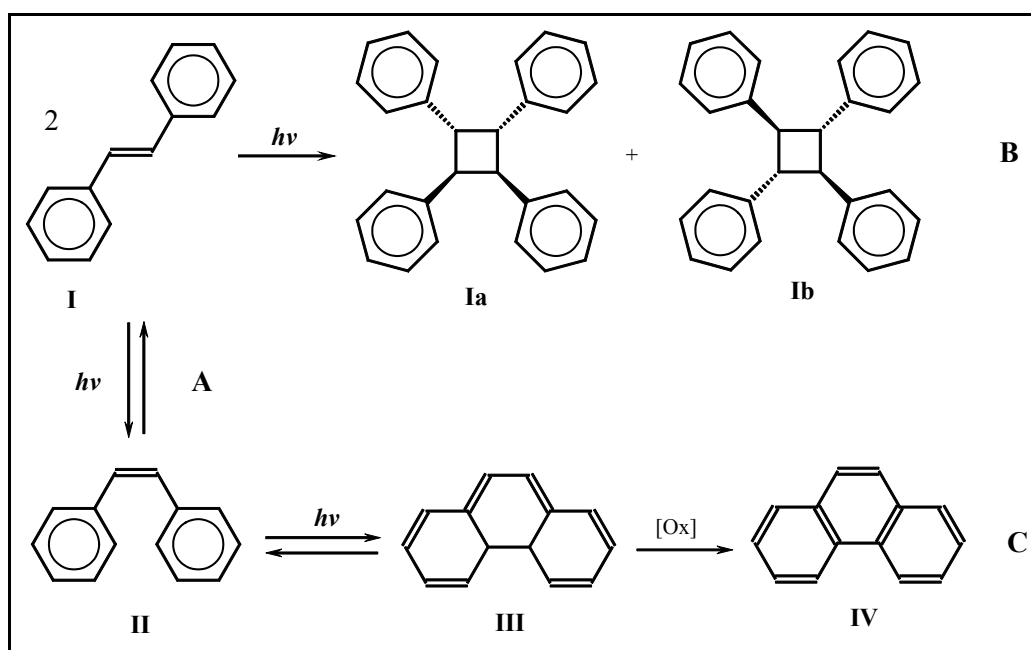
wobei eine starke Temperaturabhängigkeit auffällt. Für *trans*-Stilben wird in der Literatur ein Wert von  $\Phi_F = 0.07\text{--}0.08$  bei Raumtemperatur angegeben (PYUN, 1986), bei 77 K werden Werte von  $\Phi_F = 0.9$  erreicht. Das *cis*-Isomer zeigt bei Raumtemperatur eine kaum messbare Fluoreszenz mit Werten von ca.  $\Phi_F = 1 \cdot 10^{-4}$  (SALTIEL, 1993). Die geringe Fluoreszenzquantenausbeute sowie die extrem kurze Lebensdauer des *cis*-Isomeren im Bereich von Femtosekunden ist auf zwei nahezu barrierefreie Prozesse auf der Potentialfläche des singulettangeregten *cis*-Isomeren zurückzuführen. In etwa 70 % aller Fälle wird durch eine 90°-Rotationsbewegung um die zentrale Bindung ein perpendikulares Zwischenprodukt ( $^*PZ$ ) erreicht, welches anschließend schnell zum Grundzustand entweder des *cis*- oder des *trans*-Isomers deaktiviert wird. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Cyclisierung zum angeregten Dihydrophenanthren ( $^*DHP$ ), welches durch schnelle Desaktivierung in das Grundzustandsmolekül DHP (**III**) übergeht oder zum *cis*-Stilben zurückreagiert. Die einzelnen Prozesse sind in Schema 2-1 dargestellt. Das mit  $^*PZ$  (perpendikulares Zwischenprodukt) bezeichnete Minimum auf der Potentialhyperfläche des  $S_1$ -Zustandes kann ebenso vom *trans*-Isomer durch Rotation um die Doppelbindung erreicht werden (WALDECK, 1991). Da dieser Prozess eine Aktivierungsbarriere von ca. 3.5 kcal/mol aufweist, kann zusätzlich die Fluoreszenz zur Desaktivierung des angeregten *trans*-Stilbens beitragen. Das Vorhandensein einer Aktivierungsschwelle im angeregten Zustand erklärt auch die starke Zunahme der Fluoreszenz mit abnehmender Temperatur.

Die bisher dargestellten Prozesse beziehen sich auf Stilbene im Singulettzustand. Eine Populierung des angeregten Triplettzustandes durch *intersystem crossing* spielt aufgrund der geringen ISC-Quantenausbeuten praktisch keine Rolle. Dagegen ist die Populierung eines Triplettzustandes durch Energieübertragung von einem geeigneten Sensibilisator möglich. Die physikalische Desaktivierung des Stilbentriplets durch Phosphoreszenz ist nur schwer zu beobachten, die entsprechenden Quantenausbeuten sind niedrig (für *trans*-Stilben:  $\Phi_P \leq 10^{-5}$  bei 77 K in Ethanol) (GÖRNER, 1989). Die Emission kann durch den Schweratomeffekt oder durch eine Einschränkung der molekularen Beweglichkeit begünstigt werden. Mit hoher Effizienz verläuft hingegen die strahlungslose Desaktivierung des Triplettzustandes. Neben den physikalischen Desaktivierungswegen spielen auch im Triplettzustand photochemische Reaktionen eine Rolle. So wurde in der Literatur umfassend über die triplettensensibilisierte *cis-trans*-Isomerisierung berichtet (vgl. MEIER, 1992).

Aus den bisherigen Ausführungen lässt sich ableiten, dass sowohl für das *cis*- als auch das *trans*-Stilben chemische Desaktivierungswege von erheblicher Bedeutung sind.

Aus dem angeregten Zustand der Stilbene ergeben sich, unabhängig von der Multiplizität der angeregten Zustände, folgende mono- bzw. bimolekulare photochemische Reaktionsmöglichkeiten (s. Schema 2-2):

1. *cis-trans*-Isomerisierung (Weg A)
2. (Homo)-Cycloaddition (Cyclodimerisierung) (Weg B)
3. (Hetero)-Cycloaddition an Olefine
4. Cyclisierung des *cis*-Isomers (II) zum Dihydrophenanthren (III) sowie anschließende Oxidation zum Phenanthren (IV) (Weg C)
5. Addition an Carbonylverbindungen unter Bildung von Oxetanen (*Paterno-Büchi*-Reaktion).

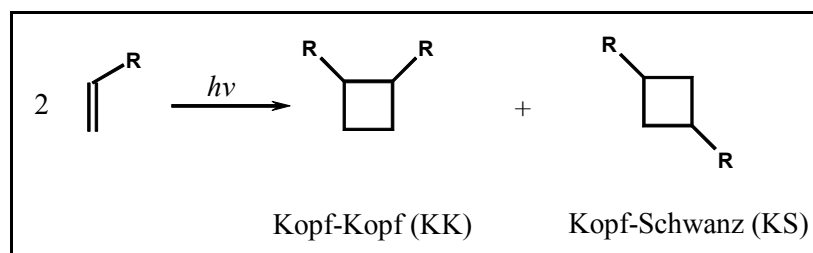


**Schema 2-2:** Photoreaktionsmöglichkeiten von *trans*- (I) bzw. *cis*-Stilben (II)

Im Folgenden soll die Möglichkeit des Stilbens zu photochemischen Cycloadditionsreaktionen im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen. Für das *cis*-Stilben (II) findet man infolge seiner geringen Singulettlebensdauer praktisch keine Cyclodimerisierung (BECKER, 1991; KAUPP, 1976), sondern in der Hauptsache *cis-trans*-Isomerisierung (Schema 2-2, Weg A) sowie die reversible Cyclisierung zum Dihydrophenanthren (Schema 2-2, Weg C). Das *trans*-Stilben (I) kann bei Direktanregung in verschiedenen Lösungsmitteln dimerisieren, wobei die Reaktion diffusionskontrolliert über ein Singulett-Excimer verläuft, welches durch kinetische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Entsprechend dem Mechanismus verläuft die-

se Reaktion hoch stereospezifisch, das heißt, die ursprüngliche *trans*-Konfiguration der Edukte bleibt in den Photodimeren **Ia** und **Ib** erhalten. Da der bimolekularen Photoreaktion sehr effiziente monomolekulare Desaktivierungswege gegenüberstehen, ist die Dimerisierung in starkem Maße von den Reaktionsbedingungen abhängig. Die Quantenausbeute der Dimerenbildung nimmt mit steigender Ausgangskonzentration an *trans*-Stilben auf Kosten von Fluoreszenz und *cis-trans*-Isomerisierung zu, so dass für präparative Bestrahlungen Konzentrationen von  $c \geq 0.1$  mol/l empfohlen werden (MEIER, 1992).

Photochemische Cyclobutansynthesen weisen gegenüber thermischen Synthesen einige Vorteile auf. Allerdings ist bei der präparativen Nutzung dieser Reaktion das Auftreten von unterschiedlichen Isomeren zu beachten. Bei dem neu gebildeten Cyclobutanring können in Abhängigkeit vom Edukt sowie der Art der Verknüpfung Konstitutions- (Regioisomere) und Stereoisomere auftreten. Konstitutionsisomere können durch die unterschiedliche Art der Verknüpfung einzelner Atome unterschieden werden (s. Schema 2-3).

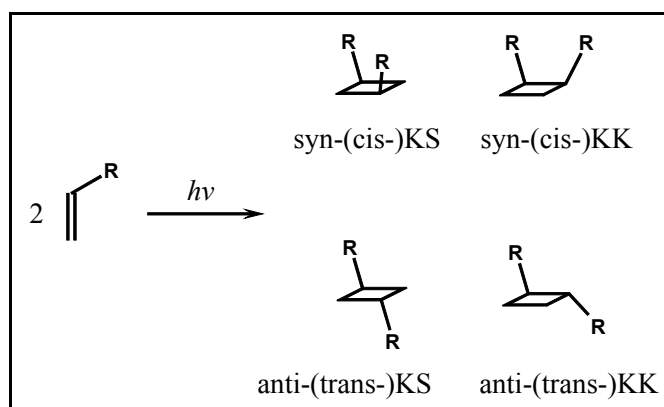


**Schema 2-3:** Regioisomere bei der Cyclobutanbildung unsymmetrisch substituierter Olefine

Bei unsymmetrisch substituierten Ausgangsolefinen können als Regioisomere Kopf-Kopf (KK) oder Kopf-Schwanz- (KS) Cyclobutane auftreten. Beim KK-Dimer liegen die beiden Substituenten R auf der gleichen Seite des Cyclobutanrings, beim KS-Dimer liegen sie diagonal gegenüber. Die Regioselektivität dieser Reaktion wird in Abhängigkeit von der elektronischen Natur des Restes R in erheblichem Maße durch Wechselwirkungen der beteiligten Grenzorbitale bestimmt.

Stereoisomere lassen sich durch Betrachtung ihrer räumlichen Struktur unterscheiden. Vereinfacht kann man sich dazu den Cyclobutanring als Ebene vorstellen. Liegen beide Substituenten auf der gleichen Seite der Vierringebene, so handelt es sich um das *syn*-Isomer (*cis*-Isomer), im entgegengesetzten Fall um das *anti*-Isomer (*trans*-Isomer). Welches Stereoisomer überwiegt, wird häufig durch den Mechanismus der Cycloadditionsreaktion entschieden. Während man bei Singulettreaktionen zumeist das *syn*-Isomer als Hauptprodukt findet, erhält

man bei Tripletreaktionen in der Regel ein Gemisch aus *syn*- und *anti*-Isomeren. Bei sterisch anspruchsvollen Resten R kann unter Umständen auch nur das *anti*-Isomer gebildet werden.

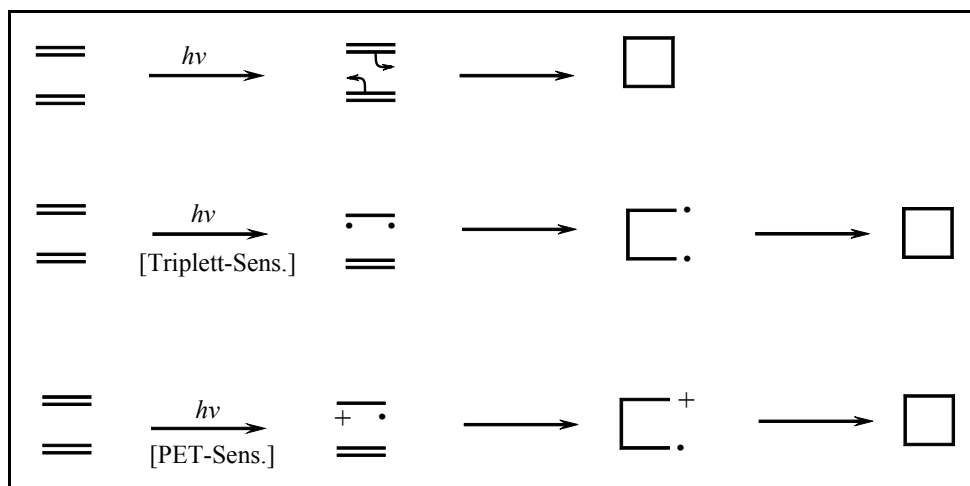


**Schema 2-4:** Stereoisomere und Regioisomere bei der Cyclobutanbildung

Im Allgemeinen unterscheidet man bei photochemischen Cyclodimerisierungen drei Reaktionsmechanismen (s. Schema 2-5). Der erste Weg (Schema 2-5, oben) ist eine Singulettreaktion und verläuft konzertiert über einen cyclischen Übergangszustand. Entsprechend den *Woodward-Hoffmann*-Regeln für photochemische Reaktionen ist die suprafaciale Addition von zwei  $\pi$ -Bindungen erlaubt, während deren thermischer Ablauf symmetrieverboten ist. Bei der Singulettcycloaddition werden die beiden neu entstehenden C-C Bindungen entweder synchron gebildet oder es entsteht zunächst ein *Excimer*, welches dann chemisch zum Reaktionsprodukt deaktiviert wird. Das intermediär auftretende *Excimer* kann meist nicht spektroskopisch nachgewiesen werden, da die Reaktion als schnellerer Desaktivierungsprozess gegenüber der Excimerfluoreszenz überwiegt.

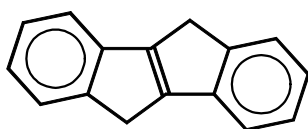
Die beiden anderen möglichen Reaktionswege verlaufen nicht konzertiert, sondern beinhalten radikalische Zwischenstufen. So verläuft die in Schema 2-5 (Mitte) dargestellte Reaktion über den Tripletzustand des Stilbens, der durch geeignete Sensibilisatoren oder durch Schweratomeinfluss populierte wird. Das triplettangeregte Stilben addiert im ersten Reaktionsschritt an die Doppelbindung des zweiten Moleküls unter Bildung eines 1,4-biradikalischen Zwischenproduktes. Durch die relativ lange Lebensdauer des Tripletzustandes und die freie Drehbarkeit der C-C Bindungen des biradikalischen Zwischenproduktes geht bei diesem Reaktionsverlauf die Konfiguration des Eduktmoleküls verloren. Durch Rekombination der biradikalischen Zentren entsteht im weiteren Reaktionsverlauf der Cyclobutanring.

Eine dritte Möglichkeit der Cyclobutanbildung ist die photoinduzierte Elektronentransferreaktion (PET, Schema 2-5, unten). Dabei wird durch Übertragung eines Elektrons eines geeigneten PET-Sensibilisators im angeregten Zustand ein Radikalion gebildet, welches an ein weiteres Alkenmolekül addiert. Durch Elektronenrückgabe oder durch Radikalübertragung auf ein weiteres Alken bildet sich im abschließenden Reaktionsschritt der Cyclobutanring aus.

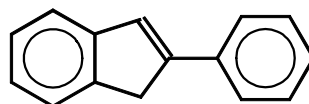


**Schema 2-5:** Reaktionsmechanismen photochemischer Cycloadditionen

Für das Studium photochemischer Cycloadditionsreaktionen von Stilbenen ist es aufgrund der Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten erforderlich, unerwünschte Konkurrenzreaktionen und photophysikalische Prozesse durch ein entsprechendes Moleküldesign zu unterdrücken. Bei offenkettigen Systemen macht sich insbesondere die schnelle *cis-trans*-Isomerisierung als dominierende Konkurrenzreaktion störend bemerkbar. Wenn man zu Molekülen übergeht, bei denen die Konfiguration des Stilbens durch den Einbau der reaktiven Doppelbindung in Ring-systeme fixiert ist, kann die Dimerisierung dieser Substanzen in Lösung untersucht werden. So verläuft beispielsweise bei den von Schmidt (1991) im Rahmen seiner Dissertation untersuchten *trans*-konfigurierten Stilbenen (Abb. 2-2) die Photodimerisierung ohne störende Nebenreaktionen ab. Der Erhalt der *trans*-Konfiguration der Edukte wird bei diesen Verbindungen durch den Einbau des Stilbenchromophores in den starren Fünfring des Indens realisiert.



5,10-Dihydroindeno[2,1-a]inden

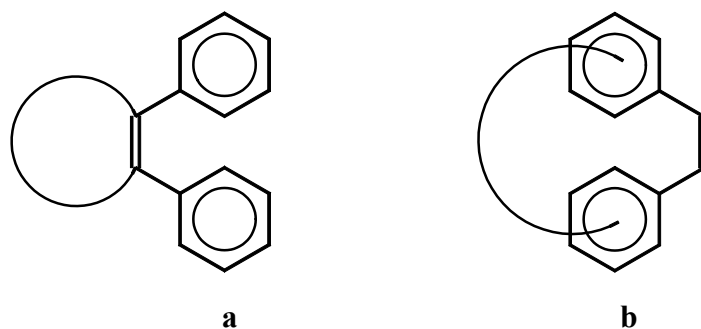


2-Phenylinden

**Abbildung 2-2:** Beispiele für konfigurationsfixierte *trans* – Stilbene



Wie bereits erwähnt, werden bei offenkettigen *cis*-Stilbenen in Lösung keine photochemischen Cycloadditionsreaktionen beobachtet. Es gibt jedoch zwei Typen *cis*-fixierter Stilbenderivate (s. Abb. 2-3, **a** und **b**), aus denen Cyclodimere erhältlich sind (KAUPP, 1976). Aufgrund der Konfigurationsfixierung ist bei derartigen Verbindungen die Möglichkeit zur photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung vollständig unterbunden.



**Abbildung 2-3:** Mögliche Konfigurationsfixierungen für *cis*-Stilbene nach KAUPP (1976)

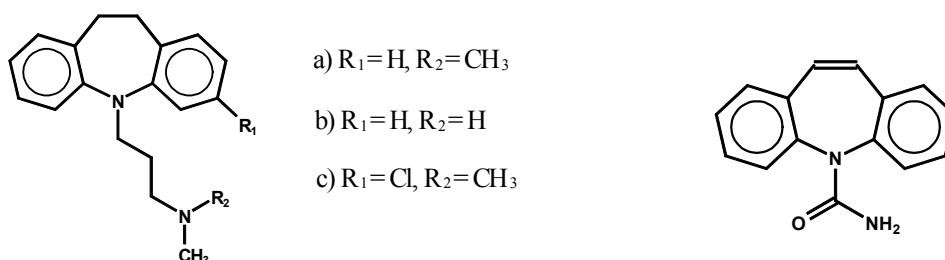
Dabei ist zu beachten, dass bei Verbindungen des Typs **a** lediglich solche mit kleinen Ringen effizient zur Dimerisierung befähigt sind, da der *cis*-Stilbenchromophor in größeren Ringen meist besonders günstige Voraussetzungen für die (Dihydro-)Phenanthrenbildung mitbringt. Dagegen verläuft bei Verbindungen des Typs **b** die Dimerisierung besonders glatt, da die Dihydrophenanthrenbildung ausgeschlossen werden kann, wenn die Phenylreste an der zur Doppelbindungsbrücke benachbarten Stelle am Aromaten verbunden sind. Neben carbocyclischen Brücken kann die Verknüpfung der beiden Phenylreste auch über ein Stickstoffatom erfolgen.

Verbindungen dieses Strukturtyps (Dibenz[b,f]azepine) sowie ihre spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit.

## 2.3 Dibenz[b,f]azepine

### 2.3.1 Allgemeines

In der chemischen Literatur wird das 5*H*-Dibenz[b,f]azepin erstmalig im Jahre 1899 durch *Thiele* und *Holzinger* (THIELE, 1899) erwähnt. Doch erst fünfzig Jahre später wurden durch *Schindler* (SCHINDLER, 1954) im Labor von *Geigy* in Basel systematisch Derivate dieser Substanzklasse synthetisiert und auf ihre pharmakologische Wirkung hin untersucht. Aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften kam es in der Folgezeit zu zahlreichen Veröffentlichungen in der Patentliteratur, die sich mit der Synthese und der Verwendung von unterschiedlich substituierten Dibenzazepinen befassten. Heute sind zahlreiche Substanzen dieser Verbindungsklasse als Psychopharmaka im klinischen Einsatz. In Abhängigkeit von der chemischen Struktur unterscheiden sich die einzelnen Derivate in ihrer pharmakologischen Wirkung. Zu den Wirkstoffen mit antidepressivem Wirkprofil zählen Mittel wie Imipramin, Desipramin oder Clomipramin (sog. tricyclische Antidepressiva) (s. Abb. 2-4, links).



**Abbildung 2-4:** Strukturvergleich der tricyclischen Antidepressiva Imipramin (a), Desipramin (b), Clomipramin (c) (links) mit Carbamazepin (rechts)

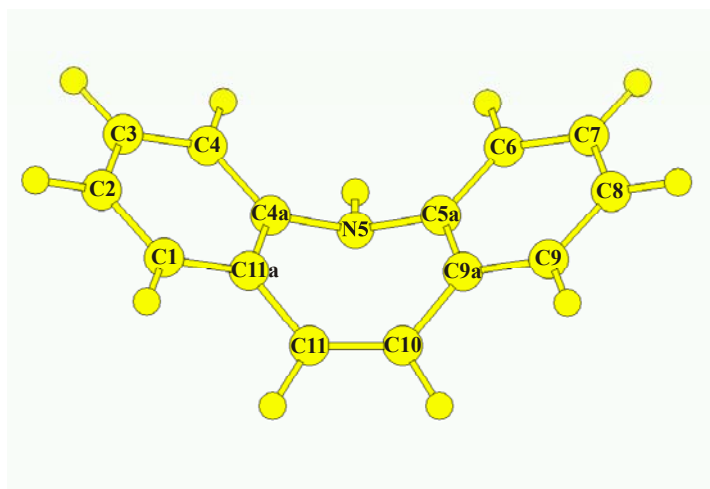
Eine ähnliche Struktur besitzt auch Carbamazepin (Abb. 2-4, rechts), jedoch ist hier die 10,11 – Position des Siebenringes nicht hydriert. Ferner trägt der Stickstoff des Azepinringes eine Carbamoylgruppe. Carbamazepin ist nicht antidepressiv wirksam, besitzt aber eine ausgeprägte antikonvulsive (antiepileptische) Wirksamkeit. Deshalb wurde es in Europa zu Beginn der 60er Jahre erstmals als Medikament zur Behandlung von Neuralgien und von epileptischen Erkrankungen eingesetzt. Carbamazepin ist für die Behandlung bestimmter Formen von Epilepsie heute weltweit das Mittel der Wahl. Da beim Carbamazepin bisher keine Affinität zu spezifischen Rezeptoren nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass die antiepileptische Wirksamkeit über eine Stabilisierung von erregbaren Membranen erfolgt (Blockierung spannungsabhängiger Natrium-Kanäle) und eine Hemmung der elektrischen Erregungsausbreitung zustande kommt. Aufgrund der kurzen Dauer eines einzelnen Krampfan-

falls ist eine akute medikamentöse Behandlung in der Regel nicht möglich. Antiepileptika dienen vielmehr der Prophylaxe epileptischer Anfälle und werden deshalb dem Patienten über einen langen Zeitraum verabreicht.

Aktuelle medizinische Forschungen zur Wechselwirkung von pharmakologisch relevanten Substanzen mit DNA von Topoisomerase II beziehen Dibenzazepin als potentiell intercalierende Substanz in die Untersuchungen ein (SNYDER, 2002).

### 2.3.2 Struktur und Nomenklatur

Das 5*H*-Dibenz[*b,f*]azepinmolekül (s. Abb. 2-5) hat ein tricyclisches Grundgerüst, welches einen Siebenring mit einem Stickstoffatom („Azepin“) und zwei ankondensierte Benzoringe enthält. Durch die strukturelle Verwandtschaft zum *cis*-Stilben findet man in der Literatur für die Stammverbindung oft den Trivialnamen „Iminostilben“, der auch in dieser Arbeit synonym benutzt wird. Die im weiteren Text verwendete Bezeichnung der Atome entspricht der in der Literatur üblichen, von *Chemical Abstracts* empfohlenen Nummerierung dieses Ringsystems (vgl. KRICKA, 1974 (2)).



**Abbildung 2-5:** PM3-optimierte Molekülstruktur von Iminostilben mit Benennung der Atome

Durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen konnte die Molekülstruktur von Iminostilben (REBOUL, 1980), von Carbamazepin (REBOUL, 1981) sowie von zwei *N*-acylierten Derivaten aufgeklärt werden (HARDING, 1983). Dabei zeigte es sich, dass in allen untersuchten Verbindungen der zentrale Siebenring nicht planar ist, sondern eine Bootkonformation einnimmt. Zusätzlich ist der Azepinring entlang einer Ebene, die durch das Stickstoffatom und durch die Mitte der Bindung zwischen C10 und C11 verläuft, gefaltet, wobei der Faltungswinkel im Falle des Iminostilbens ca. 144° und im Falle des Carbamazepins ca. 127° beträgt.

Die Topologie des Ringsystems ist wesentlich für die biologische Aktivität der Dibenzazepine verantwortlich, wie systematische strukturelle Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse belegen (NOGRADI, 1991). Für die *N*-acylierten Verbindungen sind alle Bindungen am Stickstoff coplanar ( $sp^2$ -Hybridisierung), während beim Iminostilben das Stickstoffatom mit einer Winkelsumme von  $344^\circ$  pyramidalisiert ist ( $sp^2/sp^3$ -Hybridisierung).

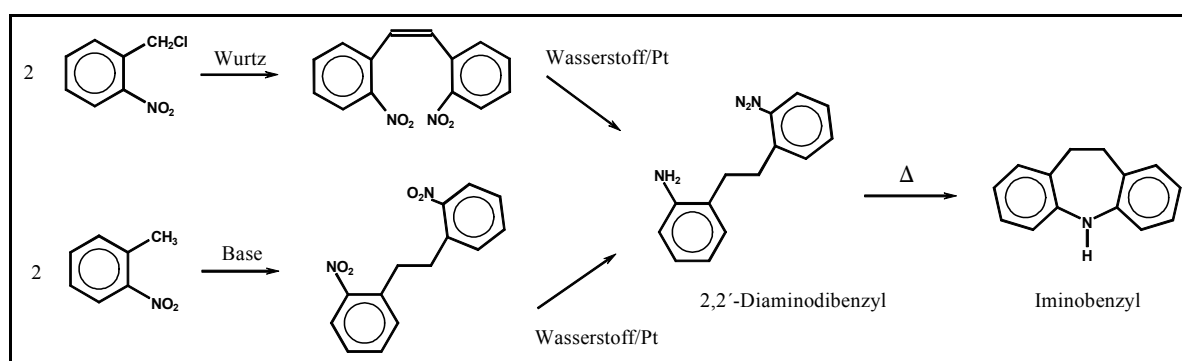
Die konformative Flexibilität von Dibenzazepinen wurde in der Literatur immer wieder thematisiert, besonders im Hinblick auf mögliche Konsequenzen für die pharmakologische Wirksamkeit. Als geeignete Methode hat sich die dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR) erwiesen, da mit dieser Methode Symmetrie und Dynamik von Molekülen in Lösung gut studiert werden können. Auffällig sind deutliche Unterschiede in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von *N*-Alkyl- bzw. *N*-Acyl-Iminostilbenen, die sich in der Signalmultiplizität der 10,11-Protonen unterscheiden. So berichteten *Gipstein* und Mitarbeiter (GIPSTEIN, 1970), dass am Stickstoff acylierte Verbindungen wie *N*- $\beta$ -Chloropropionyl- und *N*- $\alpha$ -Bromoisobutyryl-Iminostilben eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale aufweisen. Vergleichbare Ergebnisse fanden andere Arbeitsgruppen (DAS, 1971; ELLEFSON, 1976) für *N*-acylierte in 10-Position unsymmetrisch substituierte Iminostilbenderivate. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Substratspezifität und Stereospezifität von Epoxid-Hydrolasen wurden erneut Fragen zur Stereochemie von Dibenzazepinen in der medizinisch-chemischen Literatur aufgeworfen. *Bellucci* et al. (1987; 1988; 1995) untersuchten die Metabolisierung von Carbamazepin und die Stereochemie der dabei entstehenden Epoxide bzw. *trans*-Dirole. Dibenzazepine zeigen eine eingeschränkte Molekülbeweglichkeit infolge einer Inversionsbarriere des zentralen Siebenringes bei den *N*-acylierten Verbindungen. Mechanistisch geht man von einem konzertierten Prozess aus, der zum einen die Rotation des Acylsubstituenten um die C-N-Bindung in eine pseudo-axiale Position und parallel dazu das konformative „Umklappen“ des Siebenringes einschließt.

Neben diesen Veröffentlichungen zur Molekülstruktur und -dynamik existieren bisher nur wenige Arbeiten, die sich mit der elektronischen Struktur der Dibenzazepine befassen. Erste MO-theoretische Berechnungen an Iminostilben wurden von *Schmid* mit Hilfe des einfachen LCAO-MO-Modells durchgeführt (SCHMID, 1962). Mit den Rechnungen sollten auch Aussagen zur Absorption im UV bzw. zur Farbigkeit des Iminostilbens gemacht werden. Bei dieser Berechnung wurde allerdings die Bootkonformation des Siebenringes nicht berücksichtigt. Bessere Ergebnisse lieferten halbempirische SCF-MO-Berechnungen von *Dewar* (DEWAR, 1970). Die Rechnungen zeigten eine gute Übereinstimmung mit experimentell gefunde-

nen Strukturparametern und gaben erstmals Auskunft über die elektronischen Verhältnisse im Molekül. Die Elektronendichte ist dabei nicht für alle Kohlenstoffatome gleich, sondern zeigt eine deutliche Lokalisierung an der Doppelbindung des Siebenringes, am Azepinstickstoff sowie in *ortho*- und *para*-Stellung zum Azepinstickstoff. Das  $\pi$ -Elektronensystem des Iminostilbens ist somit weitestgehend lokalisiert, der aromatische Charakter des Azepins ist gering. Aufgrund ihrer erhöhten Elektronendichte ist die Doppelbindung die reaktivste Position des Kohlenstoffgerüsts. Sie kann leicht Brom addieren und lässt sich problemlos hydrieren. Die *ortho*- und *para*-Positionen der aromatischen Ringe werden ebenfalls bevorzugt von elektrophilen Reagenzien angegriffen.

### 2.3.3 Synthese

Für die Synthese von Dibenzazepinen existieren mehrere Möglichkeiten. Von Bedeutung ist dabei der Aufbau des heterocyclischen Grundgerüsts (vgl. KRICKA, 1974 (2)). Eine in der chemischen Industrie häufig angewandte Syntheseroute ist im folgenden Schema 2-6 dargestellt.

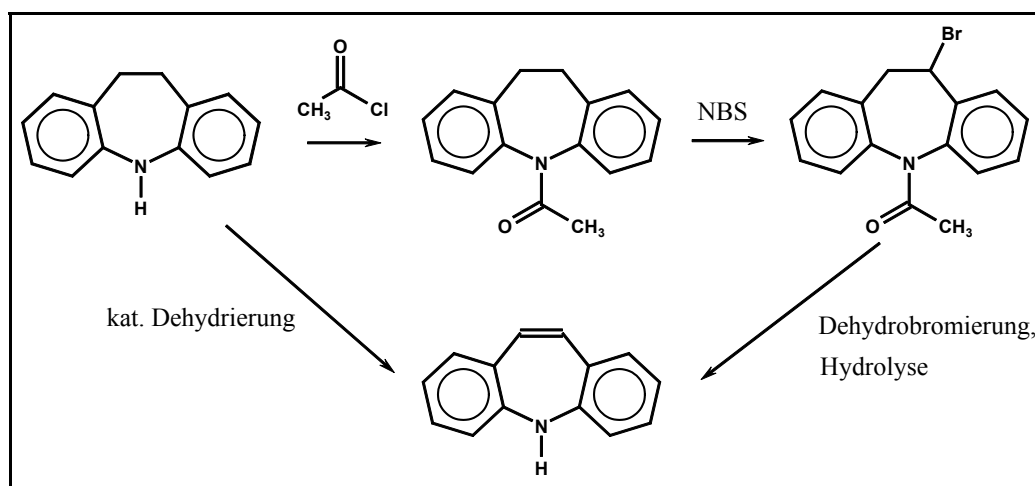


**Schema 2-6:** Synthesewege von 2,2'-Diaminodibenzyl und Iminobenzyl

Man geht von *ortho*-Nitrobenzylchlorid aus und gelangt durch *Wurtz*-Kupplung zum 2,2'-Dinitrostilben. Alternativ kann die Synthese auch ausgehend von *ortho*-Nitrotoluol durch basenkatalysierte Kupplung zum 2,2'-Dinitrodibenzyl erfolgen. Über platinkatalysierte Reduktion mit Wasserstoff gelangt man anschließend auf beiden Wegen zum 2,2'-Diaminodibenzyl. Der sich daran anschließende Kondensationsschritt durch Erhitzen mit aliphatischen bzw. aromatischen Sulfonsäuren oder Polyphosphorsäure führt unter Ringschluss zum Iminobenzyl (10,11-Dihydro-5*H*-dibenz[*b,f*]azepin).

Neben dieser Reaktionssequenz wurden in der Literatur weitere Möglichkeiten zur Cyclisierung von Diphenylaminderivaten beschrieben, die sich aber in der praktischen Anwendung nicht durchgesetzt haben.

Zur Einführung der Doppelbindung in die 10,11-Position des Azepinringes kann nun das erhaltene Iminobenzyl katalytisch dehydriert werden. Zur Anwendung kommen bevorzugt Palladium auf Aktivkohle, konzentrierte Schwefelsäure oder Eisen(III)-oxid. Als nachteilig erweisen sich die bei diesen Verfahren zu beobachtenden geringen Ausbeuten. Etwas bessere Ergebnisse liefern Dehydrierungen in der Gasphase bei 400°C mit Hilfe eines Eisen(III)-oxid-Kontaktes, der geringe Mengen Chrom(III)-oxid sowie weitere Zusätze enthält. Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen kommt es hier allerdings zur verstärkten Bildung unerwünschter Nebenprodukte (Acridine), die sich später nur schwer vom Endprodukt abtrennen lassen.

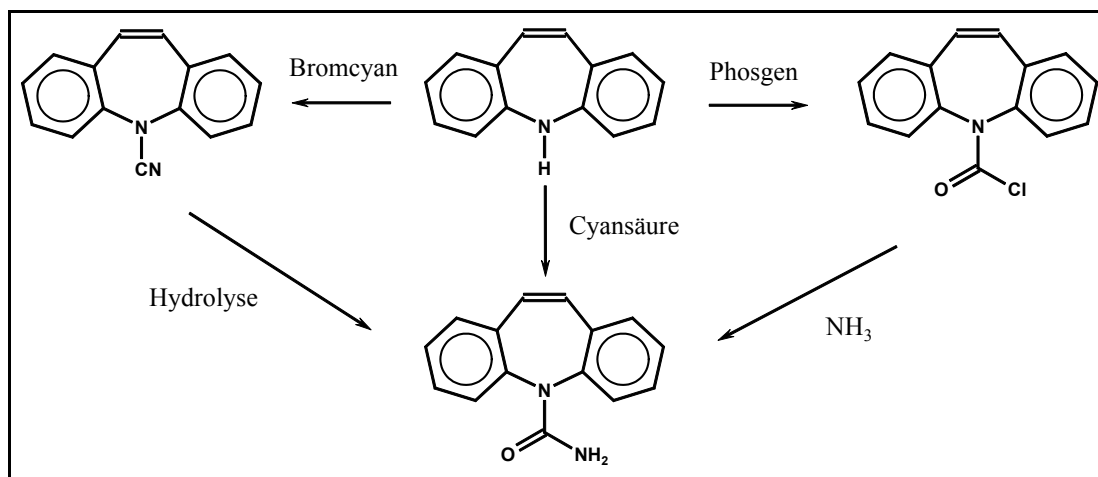


**Schema 2-7:** Synthese von Iminostilben aus Iminobenzyl

Aus diesem Grund bevorzugt man eine alternative Syntheseroute, bei der zuerst der Iminstickstoff durch Acylierung geschützt wird. Danach erfolgt eine radikalische Bromierung, für die meist NBS genutzt wird. Das entstandene 10-Brom-11-Hydro-Dibenzazepin wird anschließend mit Kaliumhydroxid dehydrobromiert, wobei zugleich die Acyl-Schutzgruppe am Stickstoff hydrolytisch abgespalten wird (Schema 2-7).

Mit Ausnahme von *N*-Acryloyl-Dibenzazepin und Carbamazepin können *N*-acylierte Dibenzazepine durch Umsetzung des Iminostilbens mit dem entsprechenden Säurechlorid oder Säureanhydrid synthetisiert werden. Für die Darstellung von Carbamazepin aus Iminostilben sind zwei Reaktionswege von Bedeutung. Zum einen kann Iminostilben mit Phosgen zur Chlorcarbonylverbindung acyliert werden, die dann durch Umsetzung mit Ammoniak das Carbamazepin liefert (s. Schema 2-8). Andererseits kann man durch Umsetzung von Iminostilben mit

Bromcyan das Iminostilbencarbonitril herstellen, welches durch saure Hydrolyse das gewünschte Produkt liefert. Eine besonders kurze Variante nutzt die Möglichkeit zur Umsetzung von Iminostilben mit Cyansäure, die anschließend direkt zum Carbamazepin führt.



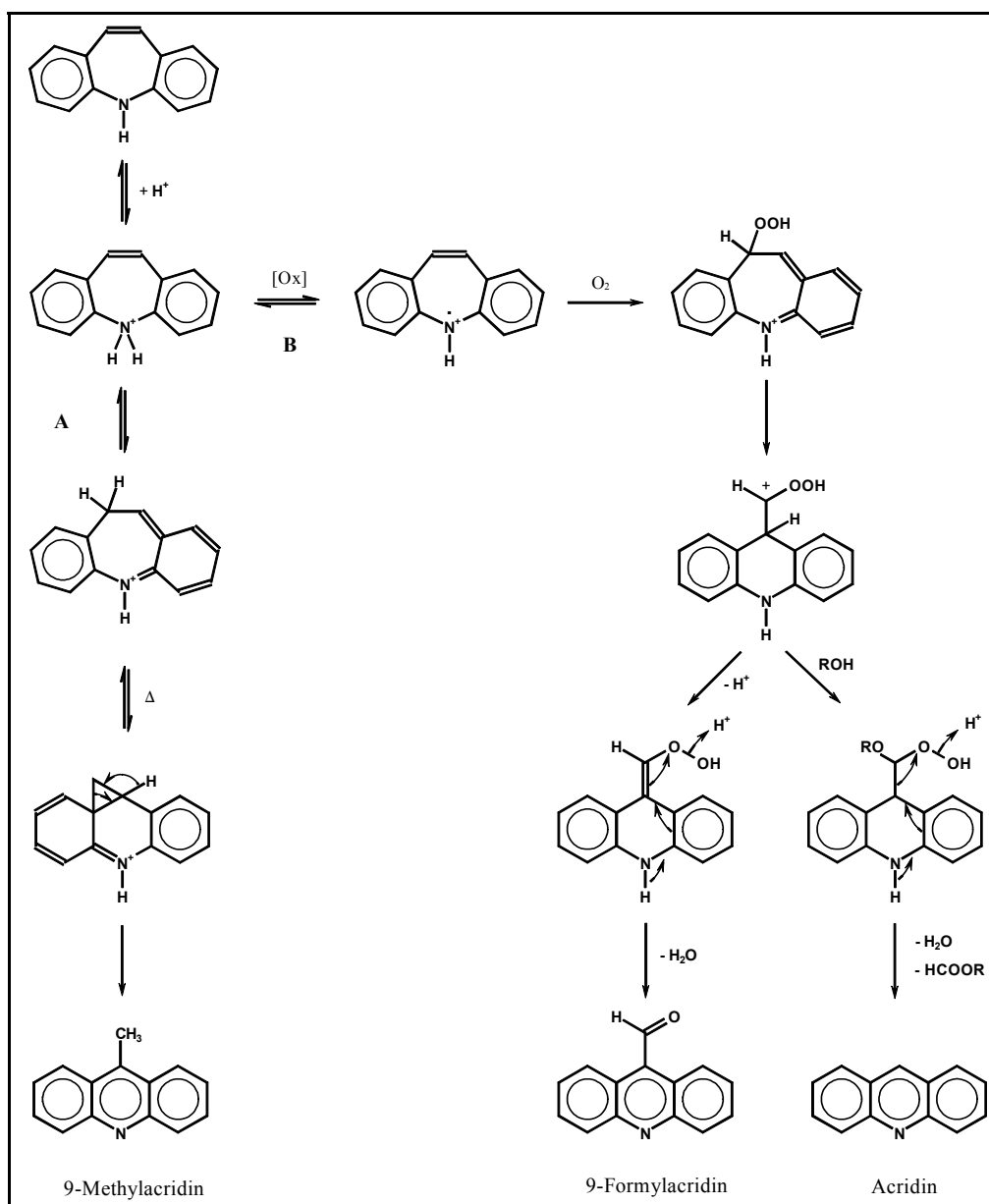
**Schema 2-8:** Synthesemöglichkeiten von Carbamazepin aus Iminostilben

Neben den beschriebenen existieren noch weitere Synthesemöglichkeiten von 5*H*-Dibenzazepinen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

#### 2.3.4 Photochemie von Dibenzazepinen

Photochemische Reaktionen von Dibenzazepinen wurden erstmals zu Beginn der 70er Jahre in der Literatur beschrieben. *Bendall et al.* (BENDALL, 1972) untersuchten die photochemische Reaktivität von Iminostilben sowie *N*-Nitroso-Iminostilben. Ziel der Untersuchungen war es, auf photochemischem Weg aus Iminostilben hochgespannte Dibenzoazabicycloheptane zu erhalten. Entgegen den Erwartungen wurde bei der Photolyse von Iminostilben in Benzol im Wesentlichen das Edukt zurückerhalten. Daneben fand in geringem Ausmaß Ringverengung des Dibenzazepins zum Acridin statt. Außerdem entstand ein rotes unlösliches Produkt, welches nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Das *N*-Nitroso-Iminostilben lieferte bei der Photolyse in Benzol bzw. Methanol in Anwesenheit von Sauerstoff bei Bestrahlungszeiten von weniger als einer Stunde ebenfalls Acridin sowie in unterschiedlichen Mengen 9-Methylacridin und 9-Formylacridin. Für die Acridinbildung ist die Anwesenheit von Sauerstoff in der Lösung erforderlich, in argongesättigten Lösungen werden auch nach längeren Bestrahlungszeiten (drei Stunden) nur geringe Mengen an Acridin gefunden. Man beob-

achtete darüber hinaus eine NO-Abspaltung unter Bildung eines Aminiumradikals, woraus anschließend Iminostilben entstand.

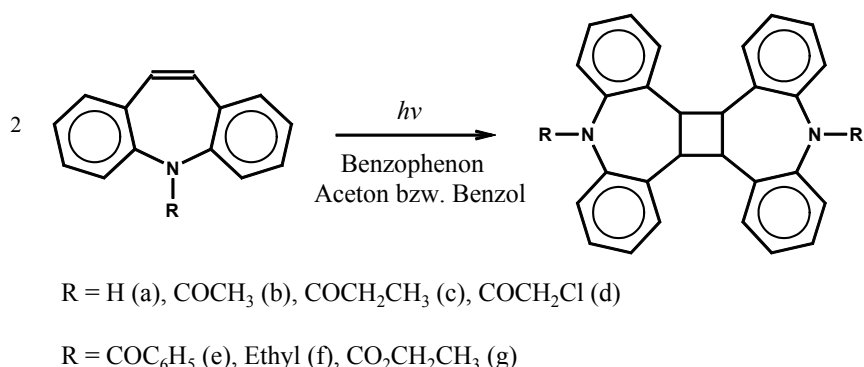


**Schema 2-9:** Übersicht über Ringverengungsreaktionen des Iminostilbens (BENDALL, 1972)

Aus diesen Ergebnissen und weiteren Untersuchungen zur Säurekatalyse sowie zur Pyrolyse dieser Verbindungen postulierten Bendall et al. einen Mechanismus für den Ablauf der Ringverengungsreaktion (s. Schema 2-9). Sie gingen davon aus, dass zuerst der Stickstoff des Iminostilbens protoniert wird, wobei die Protonen entweder aus zugesetzter Säure oder aus dem protischen Lösungsmittel selbst stammen können. Die protonierte Spezies kann sich in einer [1,5]-sigmatropen Verschiebung umlagern (Weg A), wobei anschließend besonders bei höhe-



ren Temperaturen 9-Methylacridin gebildet wird. Bei niedrigeren Temperaturen und unter Beteiligung von Sauerstoff wird aus der protonierten Spezies zunächst ein Aminium-Radikal (Weg **B**) gebildet. Aus diesem entsteht im weiteren Reaktionsverlauf durch Anlagerung von Sauerstoff an die 10-Position des Siebenringes ein Hydroperoxid. Das Hydroperoxid lagert sich anschließend um und bildet ein Carbenium-Ion, aus welchem in Abhängigkeit von den jeweiligen Reaktionsbedingungen Acridin bzw. 9-Formylacridin entstehen können.



**Abbildung 2-6:** Photodimerisierung von *N*-acylierten Dibenzazepinen nach KRICKA (1974 (1))

Obwohl zu Beginn der 70er Jahre bereits zahlreiche *N*-acylierte-Dibenzazepine synthetisiert und charakterisiert waren, blieb die Photochemie dieser Verbindungen bis zu diesem Zeitpunkt weitgehend unerforscht. Erste systematische Untersuchungen zur Photodimerisierung von Dibenzazepinen erfolgten durch die Arbeiten von Kricka und Ledwith (KRICKA, 1973; KRICKA, 1974 (1); KRICKA, 1974 (2)). Sie synthetisierten eine Reihe von *N*-alkylierten und *N*-acylierten Dibenzazepinen und führten Belichtungsversuche durch. Bei der Bestrahlung von entgasten Lösungen von *N*-Acetyl- (Abb. 2-6, **b**), *N*-Propionyl- (**c**), *N*-Chloracetyl- (**d**), *N*-Benzoyl- (**e**) und *N*-Ethoxycarbonyl-Iminostilben (**g**) in Aceton oder Benzol konnten sie die entsprechenden Photodimere als kristalline Verbindungen mit Schmelzpunkten  $> 300^\circ\text{C}$  erhalten. Die Dimerisierung der *N*-Acetyl-Verbindung erfolgte bei einer Eduktkonzentration von  $c = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  unter Verwendung von Benzophenon als Sensibilisator ( $c(\text{BP}) = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ). Die anderen untersuchten *N*-acylierten Verbindungen wurden auf analoge Art zur Reaktion gebracht. Zur Durchführung der unsensibilisierten Reaktion wurden keine näheren Konzentrationsangaben gemacht.

Die Dimerisierung mit Benzophenon als Sensibilisator verlief gegenüber der unsensibilisierten Reaktion effizienter (77 % nach 5 min bzw. 36 % nach 1 Std. für **b**). In beiden Fällen führte die Anwesenheit von Sauerstoff oder von 1,3-Pentadien zu einer Verzögerung der Reaktion, was mit der Beteiligung von Triplett-Zwischenstufen erklärt wurde. Durch Variation

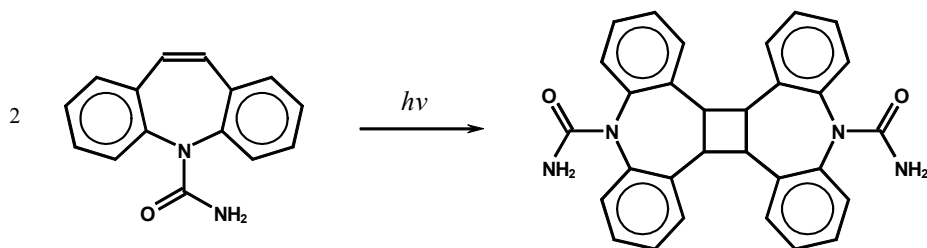
des Sensibilisators konnte für die *N*-Acetyl-Verbindung eine Triplettenergie  $E(T_1)$  von 53.3 - 61.0 kcal/mol (223 - 255 kJ/mol) bestimmt werden.

Bei allen eingesetzten *N*-acylierten Dibenzazepinen konnte lediglich eines der beiden möglichen Stereoisomeren erhalten werden, wobei vermutet wurde, dass es sich dabei um das *anti*-Isomer handelt. Tatsächlich konnte später durch Röntgenstrukturuntersuchungen gezeigt werden, dass das bei der Reaktion gebildete Cyclobutan in *anti*-Konfiguration vorliegt (HARDING, 1983; YAMAMOTO, 1986). Der Cyclobutanring ist planar, während der Azepinring auch im Dimer seine charakteristische Bootkonformation behält. Der Faltungswinkel des Siebenringes ist gegenüber vergleichbaren Ausgangsverbindungen mit  $115^\circ$  deutlich kleiner. Die Winkelsumme am Azepinstickstoff belegt auch im Dimer dessen  $sp^2$ -Hybridisierung. Die gefundenen C-C-Bindungslängen des Vierringes von 1.57 Å stimmen gut mit vergleichbaren Bindungslängen in anderen Cyclobutanen überein.

Unter Benzophenonsensibilisierung konnten aus *N*-Acetyl-Iminostilben durch Umsetzung mit *N*-Methylmaleimid sowie *N*-Phenylmaleimid in acetonischer Lösung ebenfalls Photocycloadukte erhalten werden (KRICKA, 1974 (1)). Dagegen führten sensibilisierte und unsensibilisierte Belichtungen von Iminostilben (Abb. 2-6, **a**) und *N*-alkylierten Iminostilben wie *N*-Ethyl-Iminostilben (Abb. 2-6, **f**) nicht zur Photodimerisierung. Es wurde lediglich unverändertes Ausgangsprodukt zurückerhalten.

Aus den Ergebnissen von Kricka und Ledwith ist zu schließen, dass die Photodimerisierung der *N*-acylierten Dibenzazepine als Triplettreaktion verläuft, wobei der reaktive Triplettzustand durch Sensibilisatoren geeigneter Energie, wie Benzophenon, populiert werden kann. Für den Triplettmechanismus spricht die Inhibierung der Reaktion durch Triplettlöcher, wie z.B. Sauerstoff, sowie die *anti*-Konfiguration der Photodimere. Ein Nachweis des Triplettzustandes der *N*-acylierten Dibenzazepine durch spektroskopische Methoden sowie Untersuchungen zum Mechanismus der Energieübertragung vom Sensibilisator zum Akzeptor erfolgten nicht. Ebenso wurden äußere Effekte, wie Lösungsmiteleinflüsse und Konzentrationsabhängigkeiten, nicht systematisch untersucht, so dass zahlreiche mechanistische Details der Reaktion offen blieben.

Nach den grundlegenden Arbeiten von Kricka und Ledwith beschäftigte sich Robson (1984) bei der Suche nach potentiell toxischen Photoprodukten von tricyclischen Antidepressiva (s. 2.3.1; S. 18) auch mit Carbamazepin als strukturell eng verwandte Verbindung.

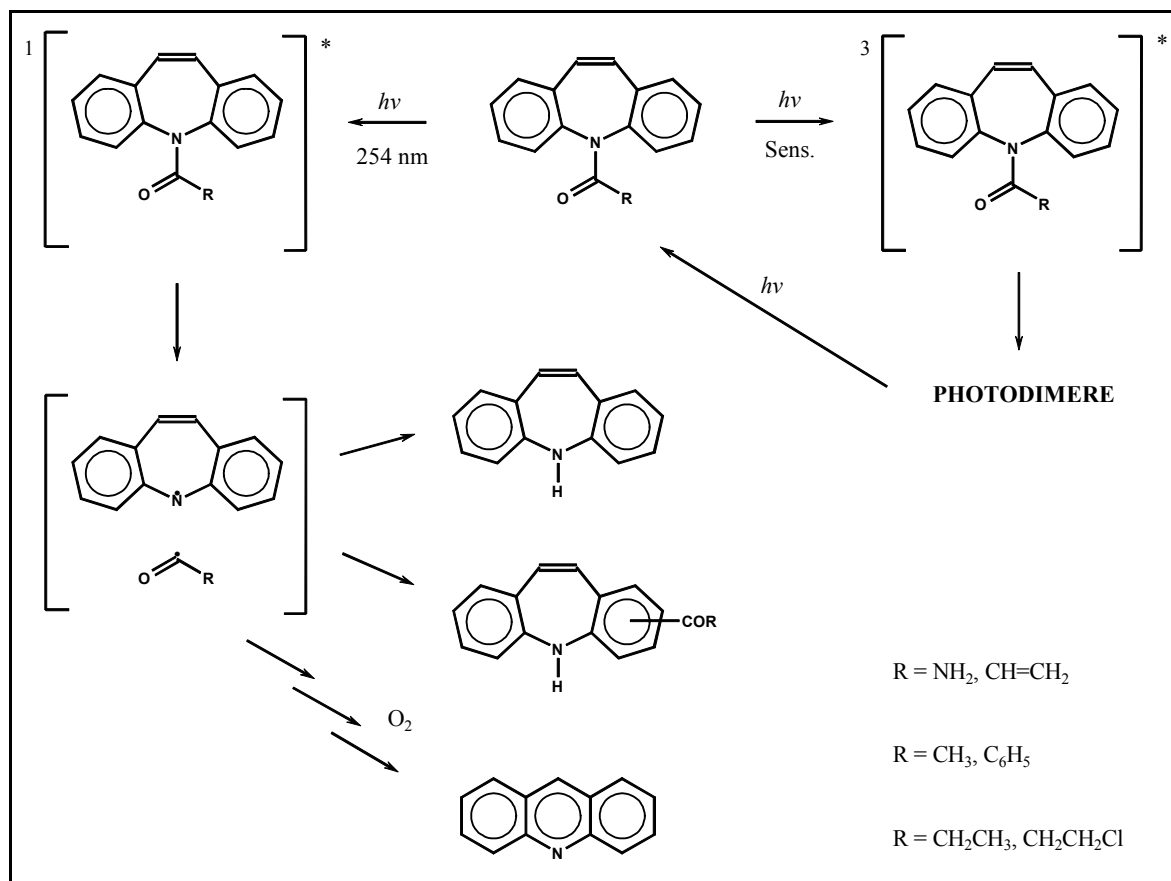


**Abbildung 2-7:** Feststoffphotodimerisierung von Carbamazepin nach ROBSON (1984)

Sie erhielt nach 16stündiger Bestrahlung einer Feststoffsuspension von Carbamazepin in Wasser in Anwesenheit von Sauerstoff nach zwei Stunden einen weißen kristallinen Niederschlag als Hauptprodukt. Dieser konnte anhand seines Schmelzpunktes, seines Massen- sowie NMR-Spektrums als das Photodimer des Carbamazepins identifiziert werden. Als weiteres Produkt wurde in geringen Mengen 10,11-Carbamazepinepoxid nachgewiesen, welches durch den in der Lösung anwesenden Sauerstoff entstand. Daneben verblieb eine größere Menge an unverändertem Ausgangsmaterial zurück. Bemerkenswert ist, dass die Dimerisierung in einer Wassersuspension erfolgte, also als Festkörperphotoreaktion. Darüber hinaus wurde auf einen Triplettensensibilisator verzichtet und in Anwesenheit von Sauerstoff bestrahlt.

Da diese Arbeit lediglich dazu diente, einen prinzipiellen Nachweis von Photoreaktionen des Carbamazepins zu erbringen, wurden keine weiteren Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion durchgeführt bzw. publiziert. Die Frage, ob es sich hier um eine Triplettreaktion handelt und auf welchem Wege der reaktive Triplettzustand des Carbamazepins besetzt wurde, blieb unbeantwortet. Spekulativ ist auch die Aussage der Autoren zur Phototoxizität des Carbamazepins, die mit einer Cycloaddition an Pyrimidinbasen der DNA begründet wird. Interessanterweise wurden die Ergebnisse von Robson in der Folgezeit in der chemischen Literatur nicht weiter beachtet, während sie in der pharmazeutisch-medizinischen Literatur mehrfach zitiert werden, so auch im Kommentar zum Deutschen Arzneibuch (DAB 10).

Gegen Ende der 80er Jahre findet man in der chemischen Literatur mehrere Arbeiten zur Photochemie von Dibenzazepinen. Zu diesem Zeitpunkt ist ein zunehmendes Interesse am Einsatz derartiger Verbindungen als lichtempfindliche Komponente in Photopolymeren zu verzeichnen. Aus dieser Zeit stammen Arbeiten von Abraham et al. (ABRAHAM, 1988 (1)), die sich mit dem Mechanismus der Photoreaktion befassen.



**Schema 2-10:** Reaktionsschema photochemischer Reaktionen von N-acylierten Dibenzazepinen; modifiziert nach ABRAHAM (1988 (1))

Das ursprüngliche Ziel der Arbeiten war es, die Dimerisierung der Dibenzazepine zur Molegewichtserhöhung von Polymeren zu nutzen. Das scheiterte an der erforderlichen Triplettensensibilisierung sowie an der notwendigen hohen lokalen Konzentration der Dibenzazepineinheiten in der Polymerschicht. Anhand von Produktstudien mit unterschiedlich substituierten N-acylierten Dibenzazepinen konnte ein Reaktionsschema für die Dimerisierungsreaktion und mögliche Nebenreaktionen erarbeitet werden. Die Arbeiten knüpften eng an die Arbeiten von *Kricka* und *Ledwith* an. Zur Dimerisierung wurden die Edukte mit Hilfe von Benzophenon als Sensibilisator in den Triplettzustand überführt, aus dem dann die Dimerisierung erfolgte. Für die Dimerisierungsreaktion in Lösung wurden Quantenausbeuten von  $\Phi_R \leq 0.2$  gefunden. Es konnte gezeigt werden, dass durch photochemische Spaltung des Cyclobutanringes die Photodimeren wieder in die Edukte zu überführen sind. Diese Reaktion wird nicht durch Sauerstoff beeinflusst, es handelt sich demnach um eine Singulettreaktion der Dimeren. In Abhängigkeit vom Rest R findet man für die Photospaltung Quantenausbeuten zwischen  $\Phi_R = 0.15$  ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) und 0.5 ( $R = \text{NH}_2$ ). Die Spaltprodukte reagieren unter diesen Bedingungen photo-

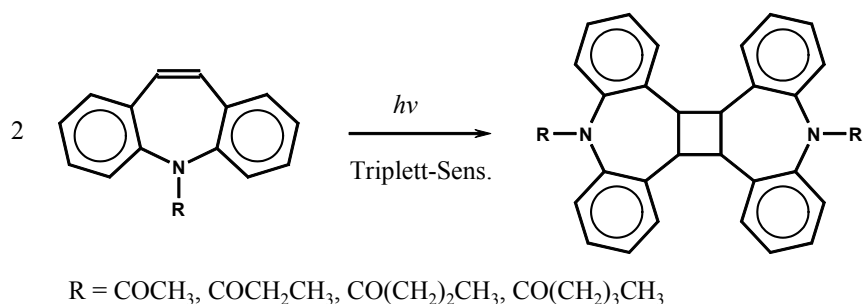
chemisch zu weiteren Folgeprodukten (s. Schema 2-10). Aus dem angeregten Singulettzustand der Dibenzazepine erfolgt zunächst eine Homolyse der C-N-Bindung. Dabei entstehen als Fragmente ein mesomeriestabilisiertes Aminiumradikal und ein Acylradikal. In thermischen Folgereaktionen entsteht aus dem Aminiumradikal durch Wasserstoff-Abstraktion vom Lösungsmittel Iminostilben. Unter Sauerstoffeinfluss und Protonenkatalyse können dann über weitere Zwischenstufen Acridinverbindungen entstehen. Das bei der Homolyse entstandene Acylfragment kann im Sinne einer *Photo-Fries*-Verschiebung an die Phenylringe des Dibenzazepins verschoben werden. Das Entstehen von Iminostilben und *Photo-Fries*-Produkten erklärt die Gelbfärbung der bestrahlten Lösungen.

Durch die Arbeiten von *Abraham* wurden die Ergebnisse von *Kricka* prinzipiell bestätigt. Es wurde gezeigt, dass die Dimerisierung der *N*-acylierten Dibenzazepine über deren Triplettzustand verlaufen sollte, obwohl auch hier kein spektroskopischer Nachweis erfolgte. Ob die Dimerisierung auch in Abwesenheit von Triplettgeneratoren möglich ist, wurde nicht beschrieben. Die bei der Bestrahlung gebildeten Nebenprodukte (verschiedene Acridine, Iminostilben, *Photo-Fries*-Produkte) wurden dem Singulettreaktionsweg zugeordnet, wobei die Acridinbildung mit dem von *Bendall* angegebenen Mechanismus erklärt wurde. Allen Folgereaktionen geht offenbar die Homolyse der C-N-Bindung voraus. Ein unmittelbarer Nachweis der dabei entstehenden radikalischen Zwischenstufen gelang nicht.

Insgesamt findet man ein sehr heterogenes Bild des Reaktionsgeschehens. Neben Cycloadditionsprodukten finden sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zahlreiche weitere Produkte. Außerdem können die zunächst entstandenen Produkte auch thermisch oder photochemisch weiterreagieren, was eine Analyse der primären Photoreaktion zusätzlich erschwert.

Einen detaillierteren Einblick in das photochemische und photophysikalische Verhalten der Dibenzazepine lieferten Arbeiten von *Yamamoto* et al. (YAMAMOTO, 1987). Untersucht wurden verschiedene *N*-acylierte Dibenzazepine (s. Abb. 2-8). Die Belichtung von *N*-Acetyl-Iminostilben wurde in Benzol, Aceton, Methanol, Acetonitril sowie Dichlormethan bei 25°C mit einer 300 W-Hochdruckquecksilberdampfampe durchgeführt. Vor Beginn der Experimente wurden die Lösungen entgast. Für alle Proben wurde eine Eduktkonzentration von  $c = 6.5 \cdot 10^{-2}$  mol/l eingestellt. Die Bestrahlungen wurden sowohl direkt als auch mit Benzophenon als Triplettensensibilisator durchgeführt. Die Benzophenonkonzentration wurde in

den sensibilisierten Bestrahlungen auf  $c(BP) = 8.0 \cdot 10^{-2}$  mol/l eingestellt. Die Bestrahlungsdauer betrug jeweils zwei Stunden.



**Abbildung 2-8:** Sensibilisierte Photodimerisierung *N*-acylierter Dibenzazepine nach YAMAMOTO (1987)

Für die direkten Bestrahlungen wurde mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 313$  nm und für die sensibilisierten Bestrahlungen mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 365$  nm gearbeitet, um selektiv nur das Benzophenon anzuregen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2-2 dargestellt.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kricka konnten Yamamoto et al. bei direkter Bestrahlung kein Dimer erhalten. Aus der farblichen Veränderung der Lösung bei der Bestrahlung wurde geschlossen, dass bei der unsensibilisierten Belichtung über den Singulettzustand des Dibenzazepins eine *Photo-Fries*-Verschiebung stattfindet. Analoge Ergebnisse wurden mit allen untersuchten Verbindungen erzielt. Die geringeren Produktausbeuten in methanolischer Lösung sind darauf zurückzuführen, dass als Konkurrenzreaktion zur Energieübertragung im  $n\pi^*$ -angeregten Triplettzustand des Benzophenons eine Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel erfolgt. Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeiten in Benzol, Aceton sowie Methanol fielen die Dimere während der Bestrahlung aus der Lösung aus. Eine kinetische Analyse der Photoreaktion von *N*-Valeroyl-Iminostilben **15** in Dichlormethan brachte folgende Ergebnisse: Bei Bestrahlungszeiten zwischen 10 min und 30 min besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Dimerausbeute und Bestrahlungsdauer. Für die mit Benzophenon sensibilisierte Bestrahlung der Verbindung konnte eine Quantenausbeute von  $\Phi_R = 0.15$  bestimmt werden ( $c(\text{Edukt}) = 2 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  $c(BP) = 2.5 \cdot 10^{-3}$  mol/l).

Weiterhin führten Yamamoto et al. stationäre und zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen an den *N*-acylierten Dibenz[b,f]azepinen durch. Trotz Variation von Lösungsmittel und Anregungswellenlänge konnte bei keinem der eingesetzten Derivate Fluoreszenz beobachtet werden. Auch die Phosphoreszenzquantenausbeuten sind mit Werten von  $\Phi_p < 10^{-4}$  für die *N*-Acetyl-Verbindung ausgesprochen gering. Die Emission konnte aufgrund der Übereinstimmung von Anregungs- und Absorptionsspektrum eindeutig der *N*-Acetyl-Verbindung

zugeordnet werden. Die aus dem Spektrum ermittelte Triplettenergie beträgt  $E(T_1) = 54 \text{ kcal/mol}$  ( $226 \text{ kJ/mol}$ ).

Bei der Laser-Anregung in Dichlormethan wurde im Wellenlängenbereich von  $370 < \lambda < 800 \text{ nm}$  kein Transient beobachtet, das heißt, eine direkte Populierung des Triplettzustandes über ein *intersystem crossing* aus dem  $S_1$ -Zustand findet nur in äußerst geringem Umfang statt. Dagegen findet man im Absorptionsexperiment mit Benzophenon eine neue Absorption bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 420 \text{ nm}$ . Die Löschrates des Benzophenontripletts stimmt mit der Zunahme der neuen Triplettabsorption überein, so dass die beobachtete Absorption dem Dibenzazepintriplett zugeordnet werden kann. Für eine Analyse der Ergebnisse wurde von Yamamoto et al. das folgende kinetische Schema (s. auch Tabelle 2-3, S. 32) aufgestellt:



Dabei sind  $^1D$  und  $^3D^*$  Grund- und angeregter Triplettzustand des Donors und  $^1A$  und  $^3A^*$  die des Akzeptors. P entspricht dem Photodimer. Es wird angenommen, dass die Quantenausbeute für die Bildung von  $^3D^*$  gleich eins ist (MUROV, 1973). Alle monomolekularen Desaktivierungsprozesse des Donors sowie des Akzeptors einschließlich strahlungsloser Prozesse und Emissionen werden unter  $k_n^D$  bzw.  $k_n^A$  zusammengefasst. Die Triplett-Triplett-Annihilierungsprozesse von Donor und Akzeptor werden durch  $k_a^D$  und  $k_a^A$  symbolisiert. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_t$  ist die Konstante für die Triplettenergieübertragung und  $k_r$  die Konstante für die Dimerisierungsreaktion von  $^3A^*$  mit  $^1A$ . Das Abklingen des Benzophenontripletts wurde bei  $\lambda = 520 \text{ nm}$  und das Abklingen des Dibenzazepintripletts bei  $\lambda = 400 \text{ nm}$  detektiert. Angeregt wurde mit einem Laserpuls der Wellenlänge  $\lambda = 347 \text{ nm}$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 2-3 zusammengestellt.

Mit dieser Arbeit konnte erstmals ein weitergehendes Verständnis des Mechanismus der Photodimerisierung erreicht werden. Die Dimerisierungsreaktion wurde mit Hilfe der Sensibilisierungsexperimente eindeutig dem Triplettreaktionsweg zugeordnet, wobei eine di-

rekte Populierung des Triplettzustandes über ein *intersystem crossing* nur in geringem Maße stattfand.

**Tabelle 2-2:** Photodimerisierung von *N*-Acetyl-Iminostilben **10** in verschiedenen Lösungsmitteln bei direkter und benzophenonsensibilisierter Bestrahlung bei 25°C, Reaktionszeit: 120 min; nach YAMAMOTO (1987)

Lösungsmittel	Ausbeute Dimer (mit Sens., 365 nm)	Ausbeute Dimer (direkt, 313 nm)
Benzol	72.3 %	0 %
Aceton	71.3 %	0 %
Methanol	59.4 %	0 %
Acetonitril	83.3 %	0 %
Dichlormethan	72.6 %	0 %

**Tabelle 2-3:** Triplettenergietransfer im System Benzophenon/ *N*-Valeroyl-Iminostilben **15**, Laseranregung mit  $\lambda = 347$  nm; nach YAMAMOTO (1987)

Geschwindigkeitskonstante (Zuordnung lt. Schema)	Wert
$k_n^D$ (2)	$2.8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
$k_t$ (4)	$3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_n^A$ (5)	$5.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
$k_r$ (7)	$2.4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\tau^A$	17 $\mu\text{s}$

Die Polarität des verwendeten Lösungsmittels hatte kaum Einfluss auf die Dimerausbeuten. Bei direkter Anregung mit  $\lambda = 313$  nm wurde in keinem Fall Dimerisierung beobachtet. Ab laufende Singulettreaktionen und dabei entstehende Reaktionsprodukte sowie der Einfluss der Eduktkonzentration auf die Photodimerisierung wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Die Ergebnisse der Blitzlichtphotolyse zeigen, dass der photoreaktive Triplettzustand effektiv durch Triplettenergietransfer von Benzophenon populierte werden kann. Bemerkenswert ist die vergleichsweise lange Triplettlebensdauer von  $\tau = 17 \mu\text{s}$  bei Raumtemperatur.

Neben den beschriebenen Veröffentlichungen zur Photodimerisierung sind zahlreiche Publikationen zur Anwendung von *N*-acylierten Dibenzazepinen als photoaktive Komponenten in Polymeren erschienen. Da in diesen Arbeiten nicht auf mechanistische Details der Reaktion eingegangen wird, soll an dieser Stelle lediglich ein kurzer chronologischer Überblick über die wichtigsten Arbeiten (ohne Patente) gegeben werden:

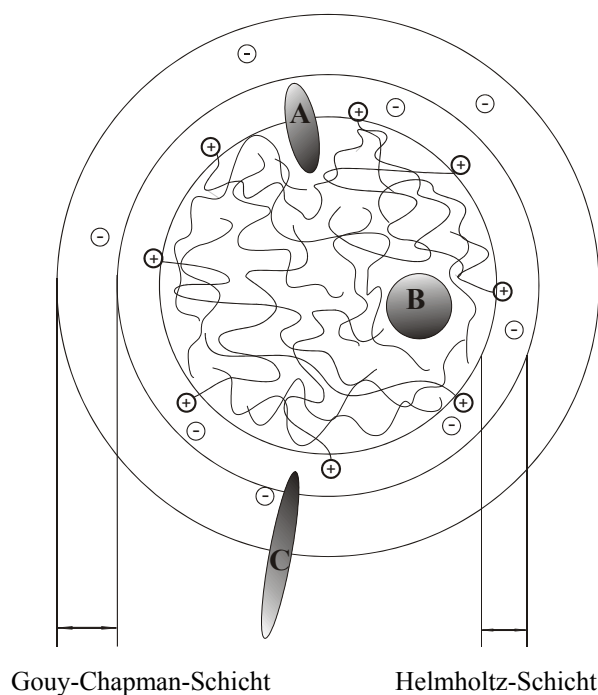


- *N*-Acryloyl-Dibenzazepin sowie *N*-Bromacetyl-Dibenzazepin als photovernetzbare terminale Einheit in Polystyren, Polymethylmethacrylat u.a. (HYDE, 1973; ALIMOGLU, 1977; BAMFORD, 1978; YAGCI, 1987; YAGCI, 1992).
- Photochemische Cycloreversion von Photodimeren *N*-acylierter Dibenzazepine und Anwendung in UV-Positivkopierlacken (ABRAHAM, 1988 (1); ABRAHAM, 1988 (2)).
- Einsatz von *N*-acylierten Dibenzazepinen in Negativphotoresists nach Triplettensensibilisierung mit 5-Nitroacenaphthen (ASHIKAGA, 1987 (1)).
- Benzophenonsensibilisierte Photopolymerisation sowie intramolekulare Cycloaddition von bichromophoren Verbindungen mit Poly(methylen)ketten, Poly(oxyethylen)ketten und Dibenzazepinendgruppen (ASHIKAGA, 1987 (2); ASHIKAGA, 1988 (1); ASHIKAGA, 1988 (2)) sowie intramolekulare Triplettenergieübertagung (YAMAMOTO, 1991).
- Photochemische Homo- und Blockcopolymerisation von Bisphenol-A-Derivaten mit terminalen Dibenzazepineinheiten (ALIMOGLU, 1992).

## 2.4 Micellare Tensidsysteme

Tensidmoleküle sind amphiphile Moleküle, die aus einer polaren, hydrophilen Kopfgruppe sowie einem unpolaren, hydrophoben Kohlenwasserstoffrest aufgebaut sind. Nach der Art der Kopfgruppe unterscheidet man zwischen kationischen, anionischen, nichtionischen sowie zwitterionischen Tensiden (DÖRFLER, 1994).

Unterhalb einer charakteristischen, tensidspezifischen Konzentration, der ersten kritischen Micellbildungskonzentration (1. cmc), befinden sich die meisten Tensidmoleküle an der Grenzfläche Wasser/Luft. Die hydrophilen Kopfgruppen halten sich im Wasser auf, während die hydrophoben Reste bevorzugt zur Luft orientiert sind. Beim Überschreiten der 1. cmc assoziieren zahlreiche Tensidmoleküle in der wässrigen Lösung zu kugelförmigen Micellen. Ionische Micellen haben einen typischen zonalen Aufbau (s. Abb. 2-9).



**Abbildung 2-9:** Schematischer Aufbau einer ionischen Micelle nach DILL und FLORY (DILL, 1981)  
Solubilisierter Substanzen halten sich je nach Polarität in verschiedenen Bereichen der Micelle auf: A – polare, hydrophobe Substanz, B – unpolare Substanz, C – ionische Substanz

Die Kohlenwasserstoffreste sind nach innen orientiert und bilden den hydrophoben Micellkern. Die Kopfgruppen befinden sich auf der Oberfläche der Micellkugel und grenzen sie zum umgebenden Wasser ab. Die geladenen Kopfgruppen und Gegenionen bilden eine elektrische Doppelschicht (*Sternschicht*) aus, die aus zwei Teilen besteht: in der inneren Schicht, der *Helmholtz-Schicht*, befinden sich die Kopfgruppen der Tensidmoleküle und der Hauptteil der

Gegenionen zur Ladungskompensation. Die restlichen Gegenionen befinden sich in der weiter außen liegenden *Gouy-Chapman*-Schicht sowie im umgebenden Wasser. Das Micellinnere ist daher weitgehend unpolar, während die äußeren Micellschichten und das umgebende Wasser stark polar sind (DILL, 1981).

Micellen besitzen die Fähigkeit, Substanzen, die in Wasser nicht oder sehr schlecht löslich sind, durch Aufnahme in das Micellinnere zu solubilisieren. Entsprechend der physikalischen Eigenschaft des Solubilisates erfolgt die Solubilisierung an unterschiedlichen Orten der Micelle. Je nach Ladung werden Ionen von der Oberfläche der Micelle adsorbiert oder abgestoßen. Ionische Substanzen halten sich bevorzugt in der wässrigen Umgebung der Micelle oder am Micellrand auf. Polare bzw. leicht polarisierbare, in Wasser schlecht lösliche Verbindungen, findet man bevorzugt im Grenzbereich zwischen Micellkern und Helmholtz-Schicht. Unpolare Substanzen werden im Kern der Micelle solubilisiert. Neben der Polarität spielen insbesondere die Größe, die Form und die Molmasse für die Solubilisierbarkeit eine Rolle.

Solubilisat und Micelle beeinflussen sich gegenseitig in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften (WOLFF, 1994). So können Solubilisate die physikalischen Eigenschaften eines micellaren Tensidsystems, wie die cmc, das Fließverhalten bzw. die Viskosität oder allgemein die Struktur der micellaren Aggregate beeinflussen. Führt die Solubilisierung zu einer deutlichen Zunahme der Viskosität gegenüber der reinen Tensidlösung, so spricht man von rheologisch aktiven Solubilisaten. Wenn die Viskosität sich wenig oder gar nicht verändert, bezeichnet man diese Substanzen als rheologisch inaktiv. Umgekehrt hat auch die Solubilisierung Einfluss auf das photochemische Verhalten der solubilisierten Substanz in der Micelle. Man unterscheidet im Allgemeinen vier Effekte, mit denen sich die micellare Umgebung auf den Verlauf von Photoreaktionen auswirkt (v. BÜNAU, 1988; WOLFF, 1994):

### 1. Käfigeffekt

Gegenüber der Lebensdauer von photoangeregten Zuständen ist die Verweildauer von Molekülen in der Micelle mit Zeitbereichen von Mikro- bis Millisekunden erheblich länger. Das führt dazu, dass praktisch alle photophysikalischen und photochemischen Desaktivierungsprozesse des solubilisierten Moleküls im Inneren der Micelle ablaufen.

## 2. Konzentrationseffekt

Bedingt durch die spezielle Struktur der micellaren Lösung kann es bei der Solubilisierung unpolarer Verbindungen zu sehr hohen lokalen Konzentrationen des Solubilisates in der Micelle kommen, während die Konzentration im umgebenden wässrigen Medium sehr stark vermindert ist. Bei mehrfach besetzten Micellen wird deshalb die Geschwindigkeit bimolekularer Reaktionen gegenüber den Geschwindigkeiten in homogener Lösung stark erhöht.

## 3. Gegenioneneffekt

Bei ionischen Micellen befinden sich die meisten Gegenionen in einem geringen räumlichen Abstand vom Micellkern. Durch diese hohe lokale Konzentration können die Gegenionen Einfluss auf bestimmte Photoreaktionen in der Micelle nehmen. Gegenionen mit hoher Kernladungszahl (z. B. Bromid) können durch ihren Schweratomeffekt konkurrierende Triplett- gegenüber Singulettreaktionskanälen begünstigen.

## 4. Orientierungseffekt

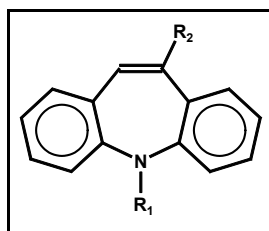
Die Orientierung der Solubilisatmoleküle in der Micelle entsprechend ihrer Polarität wirkt sich auf die Regioselektivität photochemischer Reaktionen aus. So werden besonders bei Dimerisierungsreaktionen andere Produktverteilungen beobachtet als bei der Durchführung der Reaktion in homogener Lösung.

### 3 Aufgabenstellung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen grundlegende systematische Untersuchungen zum Zusammenhang von Struktur und Eigenschaften stickstoffhaltiger Dibenz[b,f]azepin - Heterocyclen.

Die Aufgabenstellung untergliedert sich in drei Teilbereiche:

1. Der erste Teil umfasst die Synthese einer Reihe geeigneter Derivate ausgehend von der Stammverbindung Iminostilben (s. Schema 3-1,  $R_1, R_2 = H$ ). An den beiden Positionen  $R_1$  und  $R_2$  des Iminostilben-Grundgerüsts sollen systematische Strukturvariationen durchgeführt werden. Dabei soll der Wasserstoff in Position  $R_1$  des Iminostilbens sowohl durch verschiedene Alkyl- (Elektronendonoren) als auch durch Cyano- bzw. Acylgruppen (Elektronenakzeptoren) ersetzt werden.



**Schema 3-1:** Positionen für Strukturvariationen am DibenzazepinGrundgerüst

Da zur Photochemie von Verbindungen, in denen der Wasserstoff in der Position  $R_2$  durch andere Reste substituiert ist, bislang keine Angaben in der Literatur vorliegen, sollen derartige unsymmetrisch substituierte Verbindungen dargestellt werden. Der Wasserstoff in dieser Position wird durch Substituenten mit unterschiedlichen Eigenschaften (Br,  $OCH_3$ , Alkyl, CN,  $NR_2$ ) ersetzt.

Die synthetisierten Verbindungen sind umfassend analytisch zu charakterisieren.

2. Im zweiten Teil der Aufgabenstellung stehen Untersuchungen zur Struktur sowie zu spektralen Eigenschaften und zur Photochemie der Dibenzazepinderivate im Vordergrund. Es soll geklärt werden, welchen Einfluss Substituenten und deren Anordnung auf die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften des Dibenzazepinsystems haben. Mit geeigneten Methoden sollen Fragen zur Molekülgeometrie und Ladungsverteilung und der damit zusammenhängenden Eigenschaften beantwortet werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der

[ $2\pi + 2\pi$ ]-Cycloaddition der Dibenzazepine und der Charakterisierung der gebildeten Photoaktionsprodukte. Untersuchungskriterium ist der zur Bildung des Cycloadditionsproduktes führende Anregungszustand und die damit in der Regel zusammenhängende Stereoselektivität. Es soll untersucht werden, ob und in welchem Maße sich die Reaktion durch Faktoren wie Lösungsmittel, Konzentration, Anregungszustand bzw. durch den Einfluss mikroheterogener Lösungsmittel beeinflussen lässt.

Auf der Basis der gewonnenen experimentellen Ergebnisse sollen Aussagen zum Mechanismus der Photodimerisierung und zu möglicherweise beteiligten reaktiven Zwischenstufen erfolgen. Die Ergebnisse sollen dahingehend bewertet werden, ob Parallelen zur Photochemie von Stilben bestehen.

3. Im dritten Teil soll untersucht werden, ob die Solubilisierung ausgewählter Dibenzazepinderivate in wässrigen Tensidlösungen deren makroskopische Eigenschaften, insbesondere deren Viskosität beeinflusst. Sollten Wechselwirkungen zwischen Tensidmaterial und Dibenzazepinen nachweisbar sein, so können vergleichbare Effekte auch bei der pharmakologischen Wirkung derartiger Verbindungen auf biologische Membranen eine Rolle spielen. Durch Bestrahlungsexperimente von solubilisierten Dibenzazepinen in micellaren Tensidlösungen soll der Frage nachgegangen werden, ob auch unter diesen Bedingungen photochemische Reaktionen erfolgen und welche Auswirkungen diese auf die Viskosität der Tensidlösungen haben.

Als Tenside kommen das kationische Tensid CTAB und das nichtionische Tensid Triton X-100 zum Einsatz.

## 4 Methoden

### 4.1 Spektroskopische Methoden

#### 4.1.1 UV/VIS-Spektroskopie

Absorptionsspektren wurden bei Raumtemperatur an einem UV-Spektralphotometer (X-DAP, Polytec) aufgenommen. Als UV-Quelle diente eine Deuteriumlampe. Standardmäßig wurden Küvetten aus Quarzglas (Schichtdicke  $d = 1$  cm) genutzt. Für die Untersuchungen zur Grundzustandsaggregation der *N*-acylierten Dibenzazepine wurde mit geringeren Schichtdicken ( $d \geq 0.01$  cm) gearbeitet. Als Referenz dienten in allen Fällen die entsprechenden Lösungsmittel (Uvasol, Firma Merck), die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  wurden Konzentrationsreihen der entsprechenden Verbindung erstellt, die Spektren aufgenommen und aus den Extinktionen am jeweiligen Maximum die Koeffizienten  $\varepsilon$  mit Hilfe des *Lambert-Beerschen-Gesetzes* ermittelt.

#### 4.1.2 Fluoreszenzspektroskopie

Stationäre Fluoreszenzemissions- und Fluoreszenzanregungsspektren wurden bei Raumtemperatur mit dem Fluoreszenzspektrometer RF-5000 (Shimadzu) aufgenommen. Für Konzentrationen im Bereich  $c \leq 10^{-4}$  mol/l wurden 1\*1 cm-Fluoreszenzküvetten aus Quarz verwendet. Die Messungen erfolgten im Durchlichtmodus. Für Konzentrationen  $c > 10^{-4}$  mol/l wurden Quarzküvetten mit Schichtdicken von  $d = 0.1$  cm verwendet, wobei im Frontflächenmodus gemessen wurde. Spektroskopisch reine Lösungsmittel (Uvasol, Firma Merck) wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff wurden alle Messlösungen vor Beginn der Messung für ca. 20 min mit Argon gespült.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden relativ gegen 9,10-Diphenylanthracen (DPA) als Standard bestimmt, welches durch dreimaliges Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt wurde. DPA besitzt eine Fluoreszenzquantenausbeute von  $\Phi_{F(S)} = 0.90 \pm 0.02$  in Cyclohexan bei  $T = 20^\circ\text{C}$  (VALEUR, 2002). Die optischen Dichten der Proben- sowie der Referenzlösung bei der Anregungswellenlänge wurden auf Werte  $< 0.02$  eingestellt und die Lösungen durch Ultraschallbehandlung und anschließende Argonspülung sorgfältig entgast. Die Spektrenaufnahme von Probe und Referenz erfolgte unter identischen Geräteeinstellungen und Anregungsbedingungen; die Fluoreszenzintensität wurde mit der „area“-Funktion des Gerätes ermittelt.

Die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_{F(P)}$  einer Probe P in Bezug auf die des Standards S ergibt sich bei Anregung mit der gleichen Wellenlänge aus der Gleichung 4.1:

$$\Phi_{F(P)} = \Phi_{F(S)} * \frac{Abs_S}{Abs_P} * \frac{I_P}{I_S} \quad (4.1)$$

mit  $\Phi$ : Fluoreszenzquantenausbeute und  $I$ : Fluoreszenzintensität. Sind Probe und Standard in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst, muss zusätzlich noch eine Brechungsindexkorrektur vorgenommen werden.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen wurden mit einer aus mehreren Einzelteilen aufgebauten Apparatur durchgeführt. Die Anregung der Probe erfolgte mit einem gepulsten Stickstofflaser (NN-100, ILEE, Pulslänge 0.5 ns,  $\lambda = 337$  nm). Die Probe befand sich in einer 1x1 cm-Fluoreszenzküvette aus Quarz. Die Detektion des emittierten Fluoreszenzlichtes erfolgte rechtwinklig zum einfallenden Lichtstrahl mit Hilfe einer Photodiode (Soliton, UPD-500UP), deren Signal von einem Speicheroszilloskop (HP, 54615B) als zeitabhängiger Intensitätsverlauf aufgezeichnet wurde. Um auszuschließen, dass Licht von der Anregungsquelle auf die Photodiode fiel, wurde das Anregungslicht mit einem Kantenfilter (Schott,  $\lambda < 345$  nm) ausgeblendet. Alle Lösungen wurden vor der Messung mit Argon gespült. Die aufsummierten Abklingkurven zeigten in allen Fällen ein monoexponentielles Abklingverhalten, so dass aus dem Anstieg der logarithmierten Intensitäts-Zeit-Funktion die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden konnte.

#### 4.1.3 Phosphoreszenzspektroskopie

Für die Aufnahme der stationären Phosphoreszenzspektren bei  $T = 77$  K kam ein Spectrofluorimeter (Spex Fluorolog) mit einer Single-Photon-Counting Messeinheit zum Einsatz. Die Proben befanden sich in einem Quarzröhrchen, die Temperierung erfolgte mit flüssigem Stickstoff. Als Lösungsmittel wurden Ethanol und Methylcyclohexan (beide Uvasol, Merck) verwendet, die bei tiefen Temperaturen transparente Gläser bilden. Vor der Messung wurden die optischen Dichten der untersuchten Lösungen bei der Anregungswellenlänge von  $\lambda = 300$  nm auf Werte um 0.5 eingestellt. Die Messungen bei Raumtemperatur erfolgten in Acetonitril bzw. Benzol (beide Uvasol, Merck) in 1\*1 cm-Quarzküvetten in derselben Apparatur.



#### 4.1.4 Laserblitzlichtspektroskopie

Die Laserblitzlichtapparatur bestand aus einem Nd-Laser (Pulslänge 10 ns,  $\lambda = 354$  nm) bzw. zwei Excimer-Lasern (Lambda Physik, EMG 210 MSC; Energie  $< 100$  mJ, Pulslänge  $< 20$  ns,  $\lambda = 308$  nm,  $\lambda = 354$  nm) als Lichtquelle. Zur Detektion wurden zwei Transientenrekorder (Tektronix 7912AD und 390AD) und ein Computer (Archimedes 440) verwendet. Wenn erforderlich, wurden die Proben mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Zur Entfernung von Luftsauerstoff wurden die Proben mit Hilfe eines kontinuierlichen Argonstroms entgast. Für die Experimente zur Triplett-Triplett-Energieübertragung wurden als Sensibilisatoren Benzophenon oder Acetophenon (Fluka) in Acetonitril sowie Aceton (Merck) eingesetzt. Die Bestimmung der Triplett-Triplett-Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{TT}$  am Maximum erfolgte mit Hilfe der Energietransfermethode relativ zum Maximum des Donors extrapoliert auf eine 100 %ige Löschung. Der molare Absorptionskoeffizient des Benzophenon-Tripletts am Maximum beträgt  $\varepsilon_{520} = 6.5 \cdot 10^3$  l/(mol \* cm) (BOBROWSKI, 1992; BOBROWSKI, 1994; MARCINIAK, 1995; HUG, 1996). Für Acetophenon beträgt der Wert  $\varepsilon_{320} = 1.3 \cdot 10^4$  l/(mol \* cm) (BOBROWSKI, 1992; BOBROWSKI, 1994; MARCINIAK, 1995; HUG, 1996).

Die Messungen zur Emission bei tiefen Temperaturen sowie die Experimente zur Laserblitzlichtspektroskopie erfolgten in Kooperation mit Herrn Dr. H. Görner vom Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim an der Ruhr.

#### 4.1.5 Dynamische NMR-Spektroskopie

Temperaturabhängige NMR-Spektren wurden an einem 300 MHz-Gerät (Bruker, ACP 300) in D<sub>7</sub>-DMF bzw. einer Mischung aus D<sub>8</sub>-Toluol und D<sub>6</sub>-DMSO (9:1) als Lösungsmittel aufgenommen. Zur Analyse des Koaleszenzverhaltens wurde eine modifizierte *Eyring*-Gleichung (GÜNTHER, 1995) herangezogen:

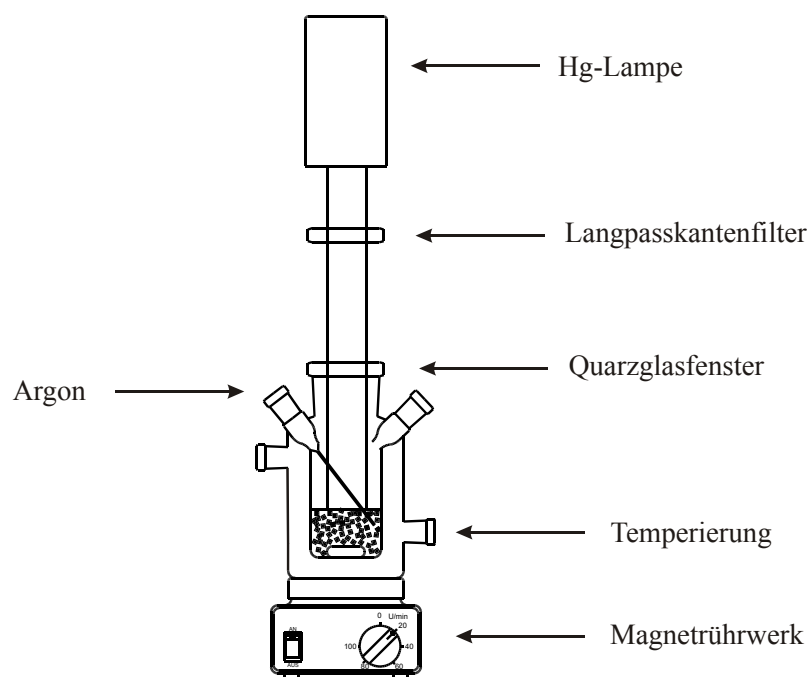
$$\Delta G^\ddagger = RT_c (22.96 + \ln (T_c / \Delta\delta)) \quad (4.2)$$

mit  $\Delta G^\ddagger$ : freie Aktivierungsenthalpie,  $T_c$ : Koaleszenztemperatur in K,  $\Delta\delta$ : Signalabstand in Hz. Die Spektrenanalyse und -simulation erfolgte mit dem Programm WINDAISO (Bruker).

## 4.2 Photochemische Methoden

### 4.2.1 Bestrahlungen in Lösung

Alle Bestrahlungsversuche erfolgten in spektroskopisch reinen Lösungsmitteln bei 20°C. Für analytische und präparative Bestrahlungsexperimente wurden die vorbereiteten Lösungen unter Verwendung einer wassergekühlten Hochdruckquecksilberdampfampe (HBO103W, AMKO) als polychromatische Lichtquelle in einem Reaktionsgefäß nach *Kaupp* durch die Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche belichtet.



**Abbildung 4-1:** Aufbau der verwendeten Bestrahlungsapparatur

Zum Ausblenden des unerwünschten kurzwelligen Anteils des Quecksilberemissionspektrums wurden in den Strahlengang Langpasskantenfilter eingebracht. Zur Entfernung von Sauerstoff wurde ca. 20 Minuten vor sowie während der gesamten Belichtung über eine Kanüle ein kontinuierlicher Argonstrom durch die Lösung geleitet.

Zur besseren Durchmischung wurden die Lösungen mit einem Magnetrührer gerührt; die Temperierung erfolgte mit einem Kryostaten (RC6, MGW Lauda).

### 4.2.2 Feststoffbestrahlungen

Für die Feststoffbestrahlungen wurden die Ausgangsstoffe eingewogen, in einem Becherglas vorgelegt und mit Dichlormethan versetzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend mit einem

leichten Argonstrom vollständig entfernt, worauf die feste Substanz feinverteilt am Boden des Becherglases zurückblieb. Die Belichtung erfolgte mit der bereits beschriebenen Quecksilberlampe unter Verwendung von Kantenfiltern. Auf eine Temperierung der Probe musste bei dieser Arbeitsweise verzichtet werden.

Weiterhin wurden Feststoffe in wässrigen Suspensionen untersucht. Um eine möglichst große Oberfläche der Feststoffe zu erzielen, wurden die Partikel der Suspension vor Beginn der Bestrahlung im Ultraschallbad behandelt. Die Suspensionen wurden anschließend in der beschriebenen Apparatur bestrahlt, wobei die Suspensionen temperiert und gerührt wurden.

#### 4.2.3 Quantitative Analyse und Isolierung der Photoprodukte

Bei Bestrahlungsansätzen in homogener Lösung wurde nach beendeter Photoreaktion das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und vollständig in  $\text{CDCl}_3$  gelöst. In einigen Fällen mussten aufgrund der schlechten Löslichkeit der Photoprodukte andere Lösungsmittel eingesetzt werden. Der photochemische Umsatz bei der Bestrahlung lässt sich unmittelbar aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches ermitteln. Im Spektrum sind die Cyclobutanprotonen durch ihre charakteristische Verschiebung bei ca.  $\delta = 4$  ppm sowie durch ihre typischen Kopplungsmuster leicht zu identifizieren. Da die Cyclobutanprotonen aus den olefinischen Protonen der Eduktmoleküle gebildet werden, muss die Summe dieser Protonen insgesamt konstant bleiben. Aus den Integralen der Olefin-Protonen des Edukts sowie der Cyclobutanprotonen des Produkts erhält man:

$$U = \frac{D}{M + D} \quad (4.3)$$

mit U: photochemischer Umsatz, D: Summe der Integrale aller Protonensignale des Cyclobutanringes, M: Integral der Protonensignale der olefinischen Protonen der Eduktmoleküle.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Integration der NMR-Signale ein direktes Maß für die Häufigkeit der Dimermoleküle in der Mischung liefert.

Zur Kontrolle wurde die Reaktion UV-spektroskopisch verfolgt. Aus der Extinktionsabnahme einer Eduktbande oberhalb von  $\lambda = 260$  nm erhält man den Reaktionsumsatz im zeitlichen Verlauf.

Zur Isolierung der Photodimeren aus dem Reaktionsgemisch wurde der feste Rückstand mit wenig Aceton versetzt, in dem die Edukte sowie entstandene Nebenprodukte löslich sind. Die schwer löslichen Dimere konnten nun mit einer G4-Fritte abgetrennt und gravimetrisch bestimmt werden.

## 4.3 Molecular Modeling

### 4.3.1 Prinzipielle Vorgehensweise (RAMBUSCH, 1997; KUNZ, 1997)

Die Modellierung eines Moleküls erfolgt beim Molecular Modeling in mehreren Schritten. Zunächst wird mit Hilfe eines Modellbildners eine zweidimensionale Startstruktur des Moleküls erstellt und diese anschließend in eine dreidimensionale Struktur überführt. Diese Überführung erfolgt auf der Basis von gespeicherten Standardbindungsängen und -winkeln unter Einbeziehung von typischen Geometrien der Molekülbestandteile. Ausgehend von dieser Startstruktur wird nun mit Hilfe von Kraftfeld- oder quantenmechanischen Methoden die Geometrie des Moleküls optimiert. Dabei ist zu beachten, dass die Optimierungsverfahren zur Minimumsuche auf der Potentialhyperfläche „abwärts“ laufen und somit nur Energieminima gefunden werden, die der Startgeometrie ähnlich sind. Die Frage, ob das gefundene Minimum das gewünschte globale Minimum oder lediglich ein lokales Minimum ist, bzw. ob noch weitere lokale Minima existieren, kann so noch nicht beantwortet werden. In der Regel ist deshalb eine Konformationsanalyse des Moleküls erforderlich, mit der die Potentialhyperfläche auf andere mögliche Minimumstrukturen hin abgesucht wird. Aus der energetischen Analyse der aufgefundenen Minima kann dann entschieden werden, welche Struktur dem globalen Minimum entspricht und wie sich die lokalen Minima untereinander bzw. im Vergleich zum globalen Minimum energetisch unterscheiden. Ein einmal aufgefundenes Minimum kann mit Hilfe der Frequenzanalyse weiter charakterisiert werden. Dabei wird die Matrix der zweiten Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten berechnet (*Hesse*-Matrix) und diagonalisiert. Man erhält als Eigenwerte die Krümmungen der Hyperfläche bezüglich der einzelnen Normalschwingungen. Steigt die Energie des Systems bei der Auslenkung aus seiner Lage immer an, so handelt es sich um ein Minimum. Ist genau ein Eigenwert negativ, liegt ein Sattelpunkt erster Ordnung (Übergangszustand) vor.

Da heute zu einer Vielzahl von Molekülen Röntgenkristallstrukturen in der Literatur veröffentlicht sind, kann alternativ zur Strukturzeugung mit Modellbildnern auch eine bekannte Kristallstruktur als Startstruktur verwendet und ausgehend von dieser Struktur die Energieminimierung bzw. die Konformationsanalyse durchgeführt werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Kristallstruktur häufig auch das energetische Minimum des Systems repräsentiert und die berechnete Struktur unmittelbar mit der Röntgenstruktur verglichen werden kann. Beim Strukturvergleich zwischen experimenteller und berechneter Struktur entscheidet sich, ob mit einer gewählten Rechenmethode eine chemische Struktur hinreichend exakt modelliert

und beschrieben werden kann. Die experimentellen Strukturdaten können dann quasi als Schablone für die Modellierung von strukturverwandten Verbindungen dienen, für die keine experimentellen Daten vorliegen. Wenn sich eine Rechenmethode als geeignet zur Beschreibung von Molekülstrukturen erwiesen hat, können mit dieser Methode weitere ähnliche Strukturen berechnet und auf der Grundlage der errechneten Strukturen bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften der Systeme modelliert werden.

#### 4.3.2 Eingesetzte Berechnungsmethoden

Man unterscheidet prinzipiell quantenmechanische Methoden von molekülmechanischen (MM) bzw. Kraftfeldmethoden. Der Einsatz und die Verwendbarkeit der unterschiedlichen Methoden hängt stark von der Fragestellung, dem Rechenaufwand sowie der erforderlichen Genauigkeit der Rechnungen ab. An dieser Stelle wird auf eine Beschreibung der Methoden verzichtet, da diese in der Literatur bereits ausführlich dargestellt sind (z.B. bei KUNZ, 1997). Kraftfeldmethoden sind empirische Methoden und basieren auf der Anwendung von klassischen mechanischen Modellen. Ein Molekül wird als Ensemble von Atomen beschrieben, die Massepunkte darstellen, welche durch Federn (entspricht chemischen Bindungen) miteinander verbunden sind. MM-Methoden wurden in dieser Arbeit aufgrund ihres geringen Rechenaufwandes zur Voroptimierung der Moleküle eingesetzt. Kraftfeldmethoden liefern auch bei größeren Molekülen bereits nach kurzer Zeit gute Startgeometrien für weitere Strukturoptimierungen.

Im Gegensatz zu den MM-Methoden ist bei quantenmechanischen Rechenmethoden der Rechenaufwand in der Regel höher. Grundlage dieser Methoden ist die Behandlung von molekularen Systemen mit Hilfe der *Schrödinger*-Gleichung, die allerdings für beinahe alle mehramatomigen Moleküle nicht exakt gelöst werden kann. Eine häufig eingesetzte Methode zur Lösung ist das *Hartree-Fock* (HF) -Verfahren. Dabei wird das Vielteilchenproblem auf ein Einzelteilchenproblem zurückgeführt. Die Beträge der einzelnen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen eines Moleküls werden durch ein effektives Feld ersetzt, das schrittweise verfeinert wird (sog. *self consistent field*, SCF). Der prinzipielle Nachteil der HF-Methode, die Nichtberücksichtigung der Elektronenkorrelation, kann durch sogenannte *post-HF*-Methoden ausgeglichen werden, wodurch aber der Rechenaufwand erneut ansteigt.

Wenn zur Lösung der *Schrödinger*-Gleichung auf empirisch bestimmte Parameter zurückgegriffen wird, spricht man von semiempirischen Methoden. Im Gegensatz zu *ab initio*-Methoden ist bei diesen Methoden die erforderliche Rechenzeit deutlich verringert. Insbeson-

dere für organische Verbindungen sind semiempirische Methoden weit verbreitet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die semiempirischen Methoden AM1 sowie PM3 zur Berechnung von Molekülstrukturen eingesetzt.

Die bereits erwähnten *ab initio*-Methoden verzichten dagegen völlig auf empirische Parameter. Sie erlauben die Berechnung der Molekülstruktur, der Elektronendichte und weiterer molekularer Eigenschaften ohne zusätzliche Annahmen. Zur Beschreibung der elektronischen Struktur des molekularen Systems werden Basissätze unterschiedlicher Qualität genutzt, wobei sich deren Verwendung von der jeweiligen konkreten Fragestellung unterscheidet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem Basissatz 6-31G\* gearbeitet (*RHF*-Methode). Neben der Berechnung von Molekülstrukturen können mit Hilfe von *ab initio*-Rechnungen auch Aussagen zur elektronischen Struktur der untersuchten Moleküle erzielt werden.

In den letzten Jahren hat sich neben den *HF*-Methoden die Anwendung von Dichtefunktionalmethoden (DFT) für unterschiedliche Fragestellungen der Chemie etabliert. Mit DFT-Rechnungen werden oft ähnlich gute Ergebnisse wie in aufwendigen *post-HF*-Rechnungen erhalten, der Rechenaufwand und damit die Rechenzeit ist aber erheblich geringer. In dieser Arbeit wurden ebenfalls DFT-Rechnungen (mit dem B3LYP-Hybridfunktional) zur Geometrieoptimierung und zur Untersuchung der elektronischen Struktur durchgeführt. Es wurde ebenso wie bei den *HF*-Rechnungen mit dem Basissatz 6-31G\* gearbeitet.

Für die Molekülberechnungen wurde das Programmpaket GAUSSIAN 98 (GAUSSIAN, 1998) genutzt. In GAUSSIAN 98 sind alle in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Berechnung implementiert. Weiterhin kam das Programmpaket SPARTAN (Wavefunc. Inc., Irving, CA, USA, V. 5.1.1) zum Einsatz. Beide Programme standen auf dem Rechencluster der Fachrichtung Chemie der TU Dresden zur Verfügung.

## 5 Ergebnisse

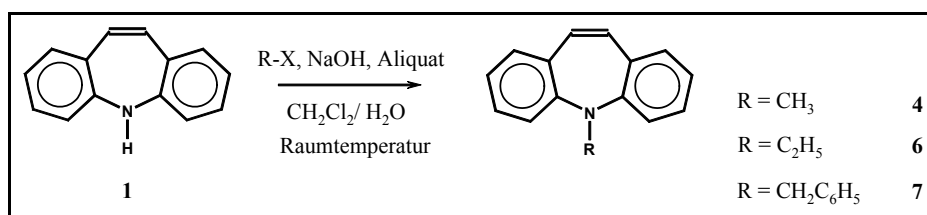
Für die Untersuchungen wurden Iminostilben (**1**), 10-Methoxy-Iminostilben (**2**), 10-Brom-Iminostilben (**3**), *N*-Methyl-Iminostilben (**4**), 10-Brom-*N*-Methyl-Iminostilben (**5**), *N*-Ethyl-Iminostilben (**6**), *N*-Benzyl-Iminostilben (**7**), *N*-Cyano-Iminostilben (**8**), *N*-Formyl-Iminostilben (**9**), *N*-Acetyl-Iminostilben (**10**), 10-Brom-*N*-Acetyl-Iminostilben (**11**), 10-Cyano-*N*-Acetyl-Iminostilben (**12**), 10-(1-Piperidino)-*N*-Acetyl-Iminostilben (**13**), *N*-Propionyl-Iminostilben (**14**), *N*-Benzoyl-Iminostilben (**16**), *N*-(1-Naphthoyl)-Iminostilben (**17**), *N*-(2-Naphthoyl)-Iminostilben (**18**), *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben (**19**), *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben (**20**), Carbamazepin (**21**), *N*-Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben (**22**) sowie die Bisiminostilbenverbindung BIH (**23**) eingesetzt. Eine Formelübersicht befindet sich im Anhang.

Alle nicht selbst synthetisierten Verbindungen waren entweder kommerziell verfügbar (**1**) oder wurden für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt (**2**, **20**, **21**, **23**). Die Verbindungen wurden vor der Verwendung zur Reinigung je drei Mal aus Ethanol umkristallisiert.

### 5.1 Synthese der Photoedukte

#### 5.1.1 Synthese der *N*-alkylierten Dibenzazepine **4**, **6** und **7**

Die Darstellung von *N*-Methyl- (**4**), *N*-Ethyl- (**6**) und *N*-Benzyl-Iminostilben (**7**) erfolgte ausgehend von Iminostilben (**1**) durch Alkylierung des Azepinstickstoffes mit Methyljodid, Ethyljodid bzw. Benzylbromid (s. Schema 5-1). Alkylierungsreaktionen an Iminostilben sind in der chemischen Literatur sowie in Patentschriften mehrfach beschrieben worden (s. Übersicht bei KRICKA, 1974 (2)). Aufgrund der relativ geringen Azidität der *N*-H-Bindung des Dibenzazepins und der geringen Nucleophilie des Anions sind in der Regel drastische Reaktionsbedingungen erforderlich: hohe Temperaturen (siedendes Toluol) sowie zur Deprotonierung sehr starke Basen (Na, LiNH<sub>2</sub>, NaH, *n*-BuLi, TlOEt o.ä.).

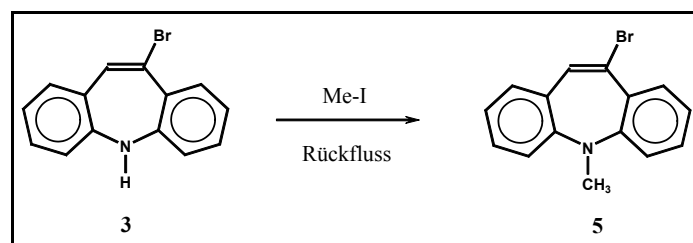


**Schema 5-1:** Synthese der *N*-alkylierten Dibenzazepine **4**, **6** und **7** aus Iminostilben

Dagegen kann mittels Phasentransferkatalyse die Alkylierung unter sehr milden Bedingungen durchgeführt werden (GOZLAN, 1982). Anstelle der von *Gozlan* verwendeten Phasentransferkatalysatoren Tetra-*N*-butylammoniumhydrogensulfat und *N*-Butyltriethylammoniumbromid wurde Aliquat 336 eingesetzt. Die Reaktion wurde in einem Zweiphasensystem, bestehend aus Dichlormethan und einer wässrigen konzentrierten Natriumhydroxidlösung, unter intensivem Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurden die erhaltenen Verbindungen säulenchromatographisch von verbliebenem Edukt abgetrennt und anschließend durch dreimaliges Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt. Die erzielten Ausbeuten lagen für die dargestellten Verbindungen mit ca. 30 % in dem von *Gozlan* angegebenen Bereich von 22 % bis 91 % für die Methylierung. Die kristallinen Produkte haben eine intensiv gelbe Farbe.

### 5.1.2 Synthese von 10-Brom-*N*-Methyl-Dibenzazepin **5**

Da für die Darstellung von 10-Brom-*N*-Methyl-Dibenzazepin (**5**) keine Angaben in der Literatur vorlagen, wurde zunächst versucht, die Reaktion analog zur bereits beschriebenen Alkylierung (5.1.1) ausgehend von 10-Brom-Iminostilben (**3**) in einem Zweiphasensystem unter Phasentransferbedingungen durchzuführen. Die Versuche blieben erfolglos; auch nach längeren Reaktionszeiten wurde nur Ausgangsmaterial zurückerhalten.



**Schema 5-2:** Synthese von 10-Brom-*N*-Methyl-Iminostilben **5**

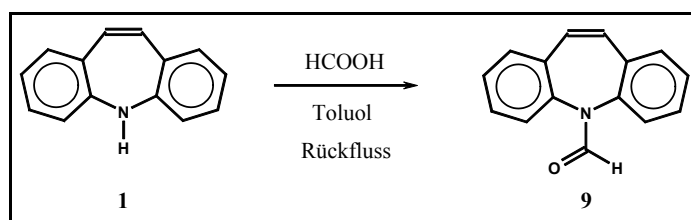
Erfolgreich verlief hingegen die direkte Umsetzung von 10-Brom-Iminostilben (**3**) mit einem Überschuss an Methyljodid unter Rückflussbedingungen (Schema 5-2). Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Methyljodid abdestilliert und das Produkt durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt. Die Gesamtausbeute lag bei 37 %.

### 5.1.3 Synthese von *N*-Formyl-Dibenzazepin **9**

Für die Synthese von *N*-Formyl-Dibenzazepin (**9**) sind mehrere Varianten aus der Literatur bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Darstellung durch Umsetzung von Imi-



nostilben (**1**) mit wasserfreier Ameisensäure in siedendem Toluol (LÜ, 1998). Die Reaktionszeit betrug 21 Std. (Schema 5-3).

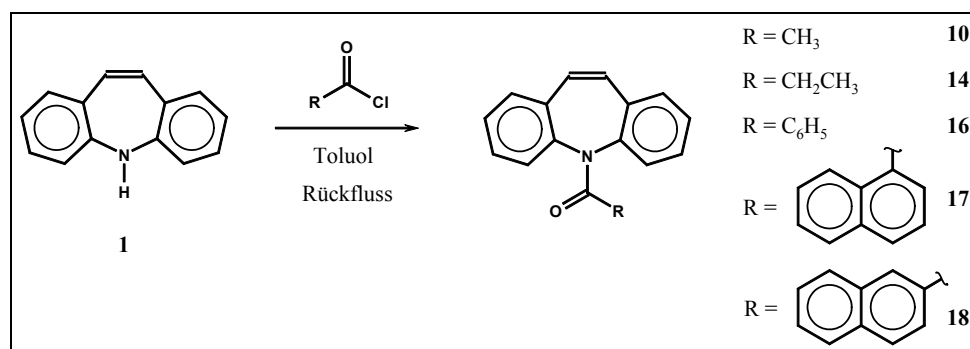


**Schema 5-3:** Synthese von *N*-Formyl-Iminostilben **9**

Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält das weiße, kristalline Produkt in einer Ausbeute von 41 % (LÜ, 1998: 43 %).

#### 5.1.4 Synthese der *N*-acylierten Dibenzazepine **10**, **14**, **16**, **17** und **18** (Schema 5-4)

Die Umsetzung von Iminostilben **1** mit den jeweiligen Acylchloriden ermöglichte den Zugang zu den literaturbekannten Verbindungen *N*-Acetyl- (**10**), *N*-Propionyl- (**14**), *N*-Benzoyl-Dibenzazepin (**16**) sowie den zwei bislang nicht beschriebenen *N*-Naphthoyl-Dibenzazepinen (**17**) und (**18**).

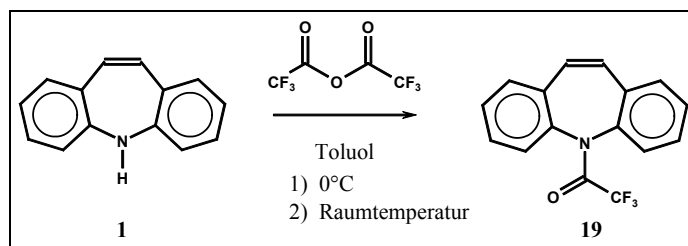


**Schema 5-4:** Synthese der *N*-acylierten Dibenzazepine **10**, **14**, **16-18**

Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Toluol, in dem Iminostilben in der Wärme gut löslich ist. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren und Rückfluss die flüssigen Acylchloride langsam zugegeben. Da das 2-Naphthoylchlorid als Feststoff vorlag, wurde es vorher ebenfalls in Toluol gelöst. Die Abtrennung von nicht umgesetztem Edukt erfolgte durch Säulenchromatographie. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol erhält man die weißen kristallinen Produkte in Ausbeuten zwischen 67 % und 83 %.

### 5.1.5 Synthese von *N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin **19** (Schema 5-5)

Zur Darstellung von *N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin **19** wurde Iminostilben (**1**) mit Trifluoressigsäureanhydrid in Toluol zur Reaktion gebracht (ALLGEIER, 1976).

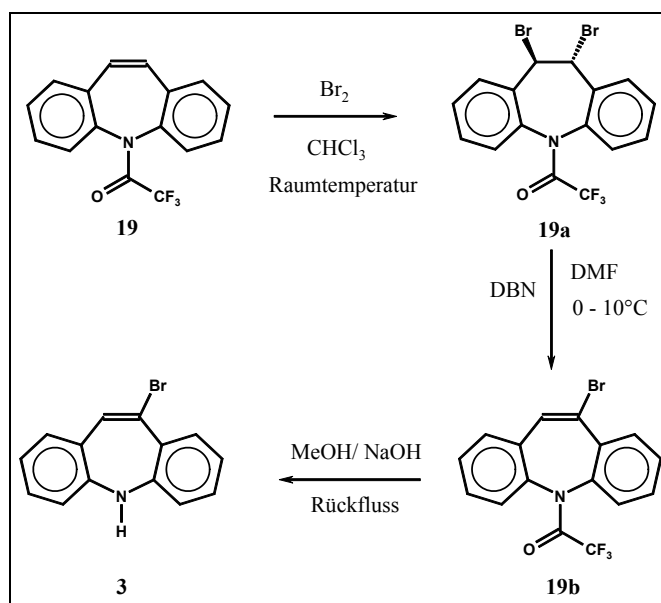


**Schema 5-5:** Synthese von *N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin **19**

Nach der Aufarbeitung des Ansatzes wurde das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält die Verbindung in Form von weißen, blättchenartigen Kristallen mit einer Ausbeute von 82 %.

### 5.1.6 Synthese von 10-Brom-Dibenzazepin **3** (Schema 5-6)

Ausgehend von **19** gelangt man in einer dreistufigen Reaktionssequenz zu 10-Brom-Iminostilben (**3**) (ALLGEIER, 1976). Dazu wird zunächst das *N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin (**19**) in Chloroform bei Raumtemperatur bromiert.

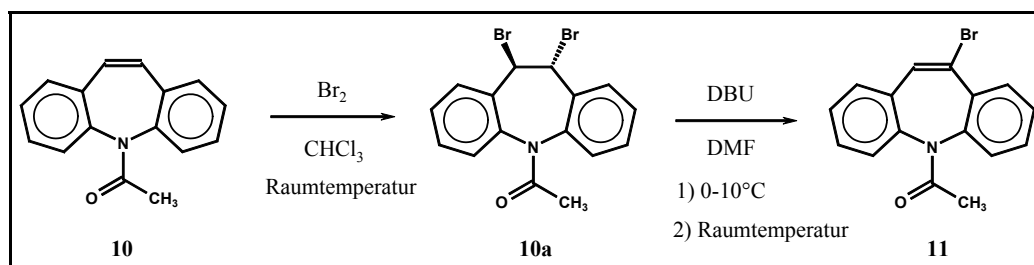


**Schema 5-6:** Syntheseschritte zur Darstellung von 10-Brom-Dibenzazepin **3**

Aus der 10,11-Dibrom-Verbindung (**19a**) gelangt man im zweiten Reaktionsschritt durch Dehydrobromierung mit DBN zu 10-Brom-*N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin (**19b**), welches anschließend direkt weiter umgesetzt wird. Die Abspaltung des Trifluoracetylrestes gelingt durch Behandeln von **19b** mit einem Gemisch aus Methanol und konzentrierter wässriger Natronlauge unter Rückfluss. Zur Reinigung wurde mit Toluol/Petrolether (1:1) an Kieselgel chromatographiert und aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält **3** in nadelförmigen, intensiv gelben Kristallen.

#### 5.1.7 Synthese von 10-Brom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin **11**

Die Synthese des 10-Brom-*N*-Acetyl-Dibenzazepins (**11**) gelang in einer zweistufigen Bromierungs-Dehydrobromierungssequenz ausgehend von *N*-Acetyl-Dibenzazepin (**10**). Die Bromierung wurde in Chloroform bei Raumtemperatur durchgeführt und führte in 89 %iger Ausbeute zum 10,11-Dibrom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**10a**). Die anschließende Dehydrobromierung erfolgte mit DBU zunächst unter Eiskühlung, gefolgt von 70-stündigem Rühren bei Raumtemperatur (Schema 5-7). Nach der Aufarbeitung des Ansatzes und Umkristallisieren erhält man weiße Kristalle von **11** in einer Ausbeute von 81 %.

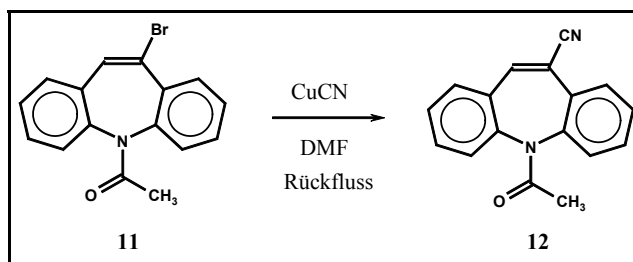


**Schema 5-7:** Syntheseschritte zur Darstellung von 10-Brom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin **11**

Das 10-Brom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**11**) ist eine Vorstufe für die Darstellung von weiteren unsymmetrischen Dibenzazepinen mit Substituenten in der 10-Position, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

#### 5.1.8 Synthese von 10-Cyano-*N*-Acetyl-Dibenzazepin **12**

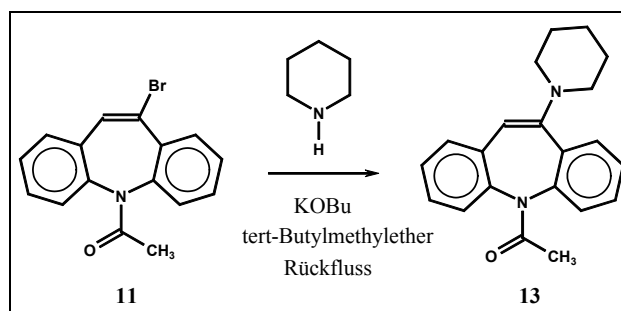
Die Synthese von 10-Cyano-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**12**) erfolgte nach einer Vorschrift von *Ellefson* et al. (ELLEFSON, 1976). Man geht dabei von 10-Brom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**11**) aus und setzt dieses mit Kupfer(I)-Cyanid in DMF unter Rückfluss um (Schema 5-8). Das weiße, kristalline Produkt wurde in einer Ausbeute von 71 % erhalten.



**Schema 5-8:** Synthese von 10-Cyano-*N*-Acetyl-Dibenzazepin **12**

### 5.1.9 Synthese von 10-(1-Piperidino)-*N*-Acetyl-Dibenzazepin **13**

In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von L $\ddot{u}$  (L $\ddot{U}$ , 1998) erfolgte die Darstellung des 10-(1-Piperidino)-*N*-Acetyl-Dibenzazepins (**13**) durch Umsetzung von 10-Brom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**11**) mit Piperidin in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylmethylether unter R $\ddot{u}$ ckfluss (Schema 5-9). Nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes und Reinigung durch Umkristallisieren erhielt man das Produkt in einer Ausbeute von 49 % als schwach gelbe, pulverige Substanz.



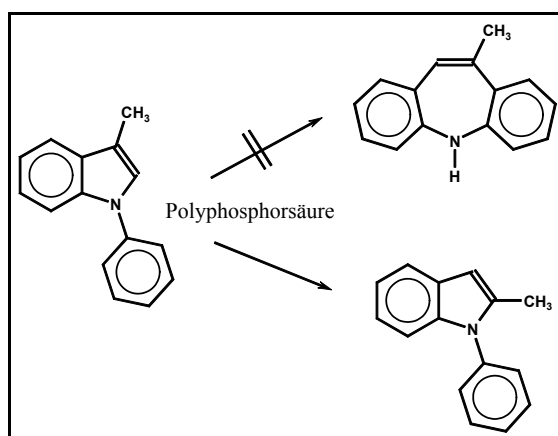
**Schema 5-9:** Synthese von 10-(1-Piperidino)-*N*-Acetyl-Dibenzazepin **13**

### 5.1.10 Versuche zur Synthese von 10-Alkyl-*N*-Acetyl-Dibenzazepinen

Weiterhin wurde versucht, eine Alkylgruppe in die 10-Position des Dibenzazepin-systems einzuführen. Aus der Literatur war eine Vorschrift zur Darstellung von 10-Methyl-Dibenzazepin bekannt (TOKMAKOV, 1995), die nachgearbeitet wurde (Schema 5-10).

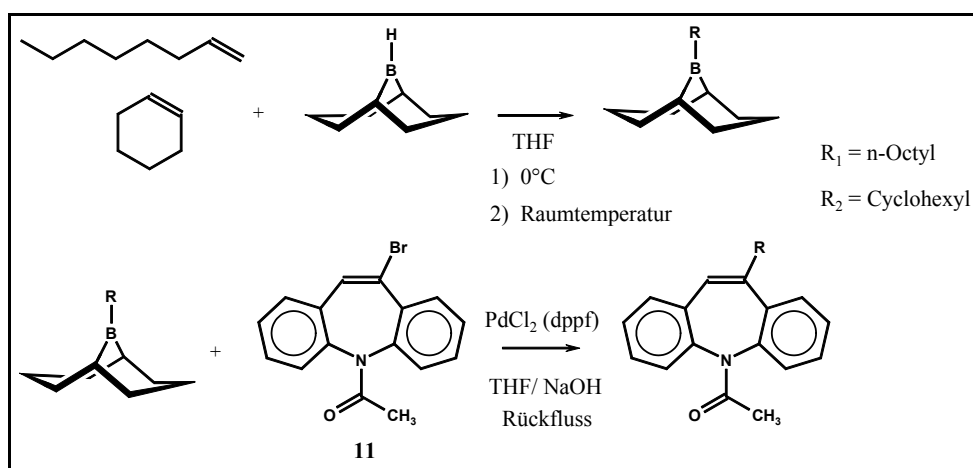
Darin beschrieben wird die polyphosphorsäurekatalysierte Umlagerung von *N*-Aryl-Indolen zu unterschiedlich substituierten Dibenzazepinen. Die Synthese des 10-Methyl-Dibenzazepins erfolgte ausgehend von 3-Methyl-1-phenylindol (s. Schema 5-10). Als weiteres Umlagerungsprodukt sollte 2-Methyl-1-phenylindol gebildet werden. Die Synthese wurde nach der angegebenen Vorschrift durchgef $\ddot{u}$ hrt, wobei aber das 10-Methyl-Dibenzazepin nicht erhalten wurde. Neben dem Edukt wurden lediglich gro $\ddot{u}$ ße Mengen des umgelagerten 2-Methyl-1-phenylindols isoliert. Auch Variationen des Polyphosphorsäure/Indol-Verhältnisses, der Re-

aktionszeit sowie der Reaktionstemperaturen brachten keine positiven Ergebnisse, so dass die Syntheseveruche eingestellt wurden.



**Schema 5-10:** Syntheseversuch von 10-Methyl-Dibenzazepin nach TOKMAKOV (1995)

Weiterhin wurde versucht, die Doppelbindung des *N*-Acetyl-Dibenzazepins (**10**) zu epoxidieren und das Epoxid anschließend mit Kohlenstoff-Nucleophilen zu öffnen. Die Versuche führten ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten, da das Epoxid im Basischen (bzw. auch im Säuren) unter Ringverengung zu Acridinverbindungen reagierte.



**Schema 5-11:** Schema zur palladiumkatalysierten Kupplung von 10-Brom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin **11** mit *B*-octyl-9-BBN ( $R_1$ ) bzw. *B*-cyclohexyl-9-BBN ( $R_2$ )

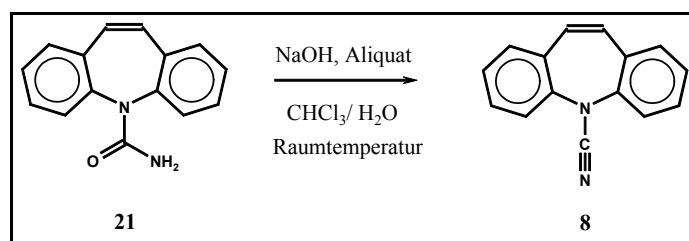
Aussichtsreicher erschien hingegen eine intermolekulare palladiumkatalysierte Kupplung von Alkylboranen mit 1-Halogenalkenen nach Suzuki et al. (SUZUKI, 1989). Die Alkylborane Octyl- bzw. Cyclohexylboran waren durch Hydroborierung von 1-Octen bzw. Cyclohexen mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) in THF zugänglich. Die erhaltenen Alkylborane konnten anschließend mit 10-Brom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**11**) gekuppelt werden (s. Schema 5-11).

Als Katalysator wurde der auch von *Suzuki* verwendete Palladiumkomplex Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]-Palladium(II) [PdCl<sub>2</sub>-(dppf)] eingesetzt. Die Umsetzung erfolgte in einer THF/Natronlauge-Mischung mit 3 Mol% des Katalysators unter Rückfluss. In den NMR-Rohproduktspektren konnten in beiden Fällen die gewünschten Produkte identifiziert werden, wobei die Ausbeuten mit ca. 14 % (10-Octyl-) bzw. ca. 6 % (10-Cyclohexyl-) ausgesprochen niedrig waren. Die Reinigung der 10-Octylverbindung gelang durch mehrmaliges Chromatographieren mit Essigester/Hexan (1:1) an Kieselgel, wobei im NMR-Spektrum immer noch Verunreinigungen zu erkennen waren. Das 10-Cyclohexyl-Produkt konnte im NMR-Rohproduktspektrum sowie anhand des Molpeaks in der GC/MS nachgewiesen werden; auf eine Isolierung des Produktes wurde jedoch verzichtet.

Aufgrund der geringen Produktausbeuten und der aufwendigen Reinigung wurden beide Verbindungen nicht mit in die weiteren Untersuchungen einbezogen.

#### 5.1.11 Synthese von *N*-Cyano-Dibenzazepin **8** (Schema 5-12)

Die Darstellung des *N*-Cyano-Dibenzazepins (**8**) gelang durch Dehydratisierung von Carbamazepin (**21**) in einem Zweiphasensystem aus konzentrierter wässriger Natronlauge und Chloroform unter Phasentransferbedingungen (SARAIE, 1973). Zur Reinigung wurde aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält das Produkt in 73 %iger Ausbeute als weiße, pulverige Substanz.

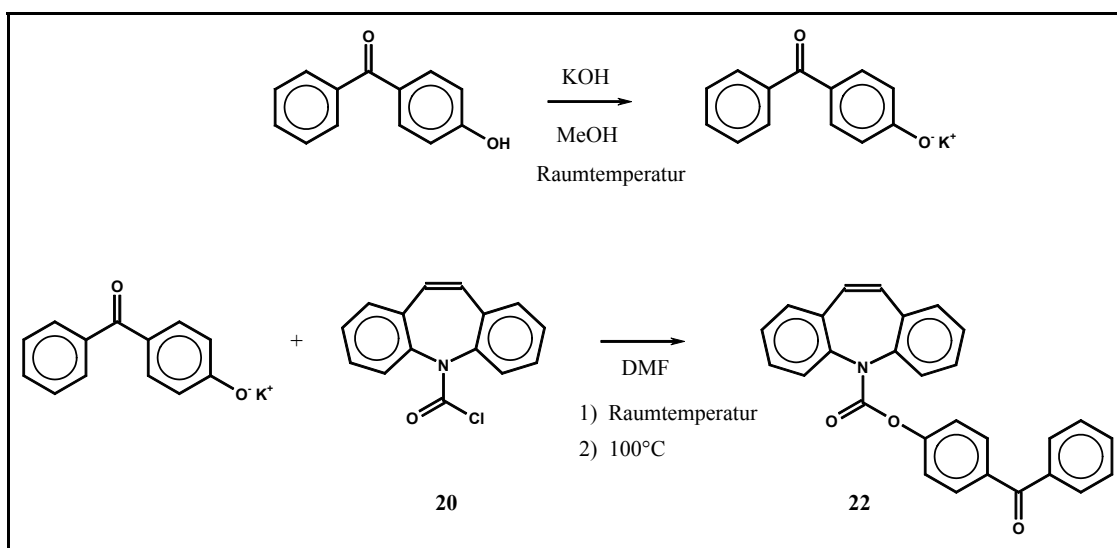


**Schema 5-12:** Synthese von *N*-Cyano-Dibenzazepin **8**

#### 5.1.12 Synthese von *N*-Benzophenoxycarbonyl-Dibenzazepin **22** (Schema 5-13)

Zum Studium des intramolekularen Triplettenergietransfers sollte das bislang nicht in der Literatur beschriebene *N*-Benzophenoxycarbonyl-Dibenzazepin (**22**) synthetisiert werden. In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von *Yamamoto* et al. (YAMAMOTO, 1991) wurde zuerst 4-Hydroxy-Benzophenon mit Kaliumhydroxid in Methanol in das entsprechende Kaliumsalz überführt. Das Kaliumsalz wurde danach bei Raumtemperatur mit *N*-Chlorcarbonyl-Dibenzazepin (**20**) in DMF gemischt und das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe für 3

Std. bei 100°C gerührt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes und Umkristallisieren aus Ethanol konnte das gewünschte Produkt als weißes Pulver erhalten werden.



**Schema 5-13:** Synthese von *N*-Benzophenoxycarbonyl-Dibenzazepin 22

## 5.2 Spektroskopische Eigenschaften der Photoedukte

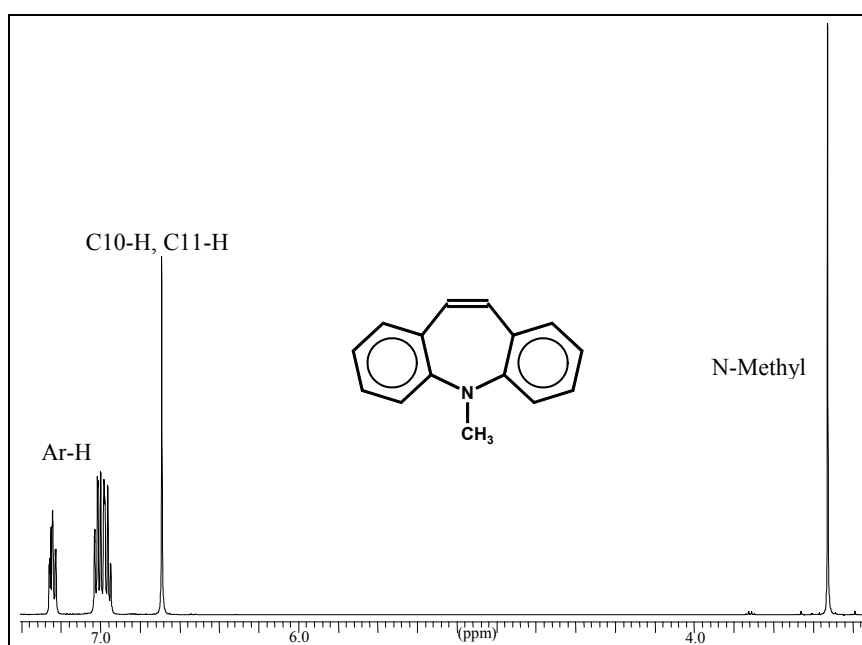
### 5.2.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren der untersuchten Dibenzazepine weisen eine Reihe von charakteristischen Merkmalen auf:

a) Für die Stammverbindung Iminostilben **1** sowie für die *N*-alkylierten Verbindungen **4**, **6** und **7** findet man für die Protonen an C10 und C11 der olefinischen Doppelbindung ein Singulett, das heißt, die Protonen sind magnetisch äquivalent (s. Abb. 5-1). Durch die Alkylsubstitution am Stickstoffatom kommt es zu einer leichten Tieffeldverschiebung der Signale gegenüber der unsubstituierten Verbindung (s. Tab. 5-1). Für die aromatischen Protonen findet man den typischen Signalsatz eines *ortho*-disubstituierten Aromaten; die beiden Molekülhälften sind identisch.

**Tabelle 5-1:** Chemische Verschiebung  $\delta$  der Protonen an C10 und C11 im  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)

Verbindung	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
$\delta$ (in ppm)	6.31	6.69	6.74	6.81



**Abbildung 5-1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)

b) Die Verbindungen **2**, **3** und **5** mit zusätzlichen Substituenten in der 10-Position, die am Stickstoff unsubstituiert bzw. alkyliert sind, zeigen charakteristische Unterschiede in der chemischen Verschiebung des Protons an C11 (s. Tab. 5-2). Während man für die *N*-H-

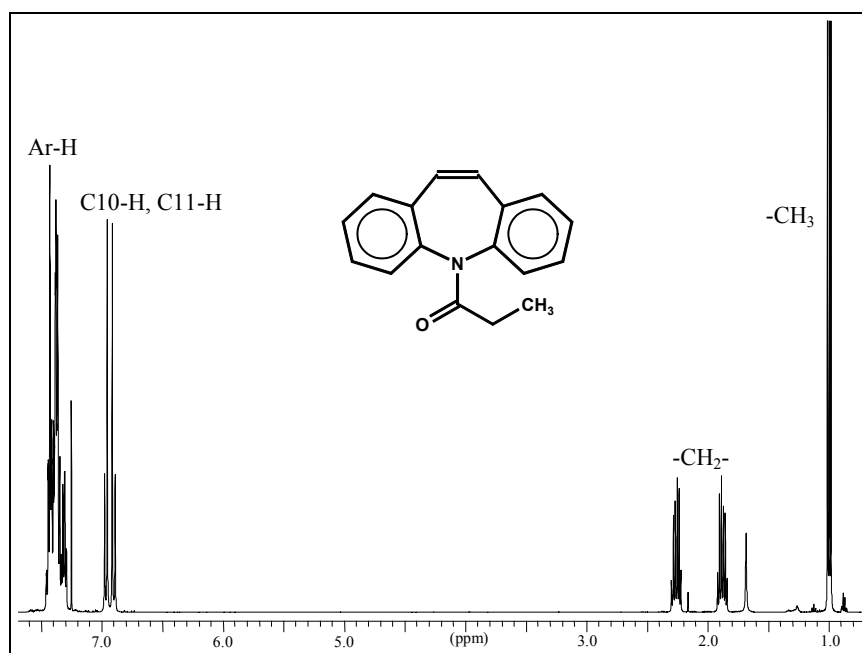


Verbindung **2** beim Methoxy- (= Donor-)substituenten eine Hochfeldverschiebung um  $\Delta\delta = 0.44$  ppm gegenüber **1** findet, erfolgt unter dem Einfluss des Broms bei **3** eine Tieffeldverschiebung um  $\Delta\delta = 0.92$  ppm. Analog findet man für die *N*-Methyl-Verbindung **4** eine Verschiebung zu tiefem Feld um  $\Delta\delta = 0.68$  ppm unter dem Einfluss des Bromsubstituenten bei **5**.

**Tabelle 5-2:** Chemische Verschiebung  $\delta$  der Protonen an C11 im  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)

Verbindung	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
$\delta$ (in ppm)	5.87	7.23	7.37

c) In den *N*-acylierten Verbindungen **9**, **10** und **14** sind die C10-C11 Protonen durch den Einfluss der Acylgruppe magnetisch nicht mehr äquivalent. Die *cis*-konfigurierten Protonen bilden ein AB-Spinsystem mit vier Linien und Kopplungskonstanten von  $^3J_{AB} = 11.6$  Hz (s. Tab. 5-3). Die Kopplungskonstanten variieren für die untersuchten Dibenzazepine nicht, da die Ringgröße und -konformation des Azepinringes und damit der Torsionswinkel zwischen beiden Protonen in allen Fällen gleich ist. Der Einfluss der Acylsubstituenten auf die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen ist relativ schwach. Die Methylenprotonen der Seitenkette von **14** zeigen neben der vicinalen Kopplung ( $^3J = 7.4$  Hz) zur Methylgruppe auch eine geminale Kopplung infolge ihrer Diastereotopie (s. Abb. 5-2).



**Abbildung 5-2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)

Bei den *N*-acylierten Verbindungen **16** bis **23** werden die olefinischen Protonen dagegen nicht als AB-Spektrum beobachtet. Hier findet man bei der Messung in  $\text{CDCl}_3$  ein Singulett, wobei die Spektrenanalyse bei den *N*-Aroyl-Verbindungen **16** bis **18** durch Signalverbreiterungen erschwert wird (5.2.1 e). Bei der Verwendung von Trifluoressigsäure als NMR-Lösungsmittel (externer DMSO-lock) konnten hingegen für **16**, **20** und **21** die erwarteten AB-Spektren gefunden werden. Die Kopplungskonstanten liegen hier wieder bei  $^3J_{AB} = 11.6 \text{ Hz}$ .

**Tabelle 5-3:** Chemische Verschiebung der C10-C11 Protonen in den AB-Spinsystemen ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)

Verbindung	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>14</b>
$\delta_A$ (in ppm)	6.88	6.97	6.96
$\delta_B$ (in ppm)	6.84	6.91	6.90

Für die *N*-Cyano-Verbindung **8** findet man für die C10-C11 Protonen in  $\text{CDCl}_3$  ein Singulett bei  $\delta = 6.76 \text{ ppm}$ .

d) Auch bei den *N*-acylierten, unsymmetrisch substituierten Derivaten **11** bis **13** zeigen die C11-Protonen einen starken Einfluss des 10-Substituenten auf die chemische Verschiebung (5.2.1 b). Im Vergleich zu **10** beobachtet man für die akzeptorsubstituierten Verbindungen **11** und **12** eine mittlere Tieffeldverschiebung um  $\Delta\delta = 0.61 \text{ ppm}$  bzw.  $\Delta\delta = 0.83 \text{ ppm}$ . Durch den Piperidinosubstituenten bei **13** erfolgt eine Hochfeldverschiebung um  $\Delta\delta = 0.82 \text{ ppm}$ . Auch Methoxy- bzw. Alkylsubstituenten in dieser Position bewirken eine Hochfeldverschiebung (Tab. 5-4).

**Tabelle 5-4:** Chemische Verschiebung  $\delta$  der Protonen an C11 im  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)

Verbindung	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
$\delta_1$ (in ppm)	7.56	7.78	6.17
$\delta_2$ (in ppm)	7.53	7.76	6.07

Unter dem Einfluss der *N*-Acylgruppe erscheinen die C11-Protonen als zwei Singuletts ( $\delta_1$  und  $\delta_2$ ) anstelle des AB-Spektrums der zwei Wasserstoffatome bei **10**. Das gilt auch für die Aromatensignale, die ebenfalls doppelt im Spektrum erscheinen. Darüber hinaus bewirkt die „Unsymmetrie“ der C10-C11-Bindung einen doppelten Signalsatz (zwei Singuletts) der Methylgruppe des Acetylrestes.

e) Bei den Verbindungen **16** und **18** sowie weniger ausgeprägt auch bei **17** beobachtet man in den NMR-Spektren eine starke Bandenverbreiterung. Die Signale sind schlecht aufgelöst und man findet keine ebene Grundlinie. Die Bandenverbreiterung konnte bei **16** anhand einer Konzentrationsreihe im Konzentrationsbereich von  $10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  mol/l in  $\text{CDCl}_3$  nachgewiesen werden. Bei der Zugabe von einem Tropfen TFA zu den Lösungen verschwindet der Effekt. Man erhält eine ebene Grundlinie sowie ein verändertes Kopplungsmuster. Dieser Effekt ist mit großer Wahrscheinlichkeit kein Aggregationseffekt, sondern die Folge einer eingeschränkten Molekülbeweglichkeit infolge der voluminösen Aroylgruppen.

### 5.2.2 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beschriebenen Effekte sind auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu beobachten.

a) Man findet in den Spektren von **1**, **4**, **6** und **7** für die 14 Kohlenstoffatome des Dibenzazepin-Grundgerüsts nur sieben Signale, das heißt, die Verbindungen besitzen eine Symmetrieebene. Die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome C4a und C5a wird durch die Aminosubstituenten im Spektrum tieffeldverschoben (s. Tab. 5-5). Durch die Alkylsubstitution am Azepinstickstoff wird die Verschiebung der Signale von C10 und C11 nur wenig beeinflusst.

**Tabelle 5-5:** Chemische Verschiebung  $\delta$  von ausgewählten  $^{13}\text{C}$ -Signalen ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)

Verbindung	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
$\delta_{\text{C4a, C5a}}$ (ppm)	148.3	152.3	150.9	150.8
$\delta_{\text{C10, C11}}$ (ppm)	132.1	132.4	133.8	132.3

b) Durch die Einführung eines zusätzlichen Substituenten an der olefinischen Doppelbindung wird die Symmetrie des Moleküls aufgehoben. Für jedes Kohlenstoffatom erscheint ein Signal im Spektrum. Wie ein Vergleich der Spektren von **2** und **3** mit **1** zeigt, haben Substituenten in der 10-Position des Moleküls einen starken Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der C10-C11-Signale (Tab. 5-6). Aufgrund seines mesomeren Effektes wird bei der Methoxygruppe von **2** der Einfluss besonders deutlich. Während man für C10 eine Tieffeldverschiebung beobachtet, wird bei dem in  $\beta$ -Position befindlichen C11 die Elektronendichte erhöht (Hochfeldverschiebung). Beim Brom beobachtet man einen gegenteiligen Effekt.

**Tabelle 5-6:** Chemische Verschiebung  $\delta$  der C10-C11-Signale ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)

Verbindung	1	2	3
$\delta_{\text{C10}}$ (ppm)	132.1	156.1	124.8
$\delta_{\text{C11}}$ (ppm)	132.1	103.2	135.2

c) Die Acylgruppe in **9**, **10** und **14** bewirkt eine Unsymmetrie des Dibenzazepin-Grundgerüsts. Die 14 Kohlenstoffatome liefern getrennte Signale, die aber zum Teil im Spektrum nicht alle aufgelöst erscheinen. Die Verschiebung von C10 wird kaum verändert (Tab. 5-7).

**Tabelle 5-7:** Chemische Verschiebung  $\delta$  des C10-Signals ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)

Verbindung	9	10	14
$\delta_{\text{C10}}$ (ppm)	131.4	131.5	131.5

Bei **16** bis **20** und **22** findet man ebenfalls 14 Signale für das Grundgerüst. Auffällig ist die schon in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beobachtete Signalverbreiterung bei den Verbindungen **16** und **18** sowie teilweise bei **17**. Für **8**, **21** und **23** sind in den Spektren nur die Hälfte der Signale zu sehen, bei **21** mit erkennbarer Bandenverbreiterung.

d) In Analogie zu den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen Substituenten in 10-Position einen starken Effekt auf die Signallage der C11-Kohlenstoffe. Durch die Unsymmetrie der Doppelbindung erhält man jeweils den doppelten Signalsatz im Spektrum (s. Tab. 5-8).

**Tabelle 5-8:** Chemische Verschiebung  $\delta$  der C10-C11-Signale bei Substitution in 10-Stellung ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)

Verbindung	12	13
$\delta_{\text{C10}}$ (ppm)	115.8	152.6
$\delta_{\text{C10}'}$ (ppm)	113.3	150.2
$\delta_{\text{C11}}$ (ppm)	143.6	109.1
$\delta_{\text{C11}'}$ (ppm)	141.1	106.1

Der Cyano- (= Akzeptor-)substituent bei **12** bewirkt eine Tieffeldverschiebung an C11 gegenüber dem Signal von **10**, beim Piperidino- (= Donor-)substituent in Verbindung **13** findet man für C11 eine Hochfeldverschiebung.

Alle beschriebenen Struktureinflüsse treten sowohl in den  $^1\text{H}$ - als auch in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren auf und zeigen die gleichen Tendenzen.

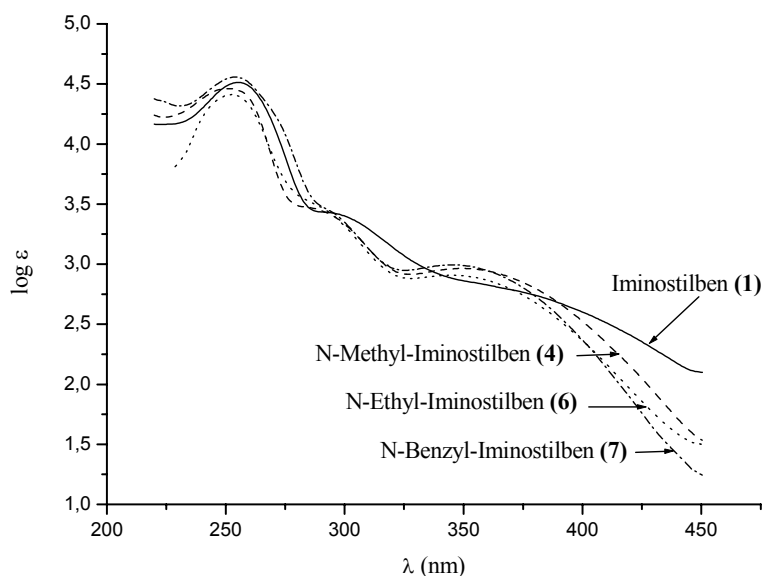
### 5.2.3 UV/VIS-Spektroskopie

Alle eingesetzten Verbindungen wurden UV/VIS-spektroskopisch charakterisiert. Die Absorptionsspektren wurden jeweils in drei Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (Methanol, Acetonitril, Cyclohexan) bei Raumtemperatur aufgenommen. Alle Spektren wurden im Konzentrationsbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  mol/l gemessen. Außerdem wurden **10** und **16** bei verringerter Schichtdicke im Konzentrationsbereich  $> 10^{-3}$  mol/l in Methanol und Cyclohexan untersucht. In keinem Fall konnte eine Abhängigkeit der Absorptionsbandenform und -lage von der Konzentration beobachtet werden, die auf eine Wechselwirkung im Grundzustand hinweisen würde, so dass die Ergebnisse der UV/VIS-Untersuchungen solche Wechselwirkungen nicht nahe legen.

Die *N-H*- bzw. *N*-Alkyl-Derivate **1** bis **7** sowie deren Lösungen absorbieren bereits im sichtbaren Spektralbereich und zeigen eine gelbe bis gelb-orange Farbe. Die Verbindungen **8** bis **23** zeigen nur eine Absorption im UV und erscheinen daher farblos.

#### 5.2.3.1 Absorptionseigenschaften der Verbindungen **1** bis **7**

In den Abbn. 5-3 und 5-4 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen **1** bis **7** dargestellt. Die Spektren dieser Gruppe ähneln sich bezüglich Bandenform und spektraler Lage.



**Abbildung 5-3:** UV-Absorptionsspektren von **1**, **4**, **6** und **7** in Methanol bei Raumtemperatur

In Abbildung 5-3 sind drei charakteristische Absorptionsbanden zu sehen, wobei bei **4**, **6** und **7** die mittlere Bande sowie bei **1** die langwellige Bande nur als Schulter im Spektrum erkenn-

bar sind. Die langwellige Bande läuft bei allen Verbindungen bis ins Sichtbare aus und ist für deren gelbe Farbe verantwortlich.

Ein Struktureinfluss auf die Absorptionsintensität ist nicht zu beobachten. Die intensivste Absorption bei **1**, **4**, **6** und **7** ist die kurzwellige Bande um  $\lambda = 253$  nm mit  $\log \varepsilon$  -Werten im Bereich von 4.04 bis 4.62. Daran schließt sich eine zweite Bande mit einem Maximum um  $\lambda = 290$  nm und  $\log \varepsilon$  -Werten von 3.41 bis 3.56 an. Die langwellige Bande mit einem flachen Maximum bei  $\lambda = 350$  nm ist die intensitätsschwächste mit  $\log \varepsilon$  -Werten von 2.80 bis 3.02. Während die kurzwellige Absorption in ihrer spektralen Lage nicht verändert wird, werden die Maxima der mittleren sowie der langwelligen Bande im Spektrum durch den Einfluss der Alkylsubstituenten im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt im polaren Methanol zu sehen. Dort beträgt die Verschiebung ca. -15 nm für die langwellige Bande.

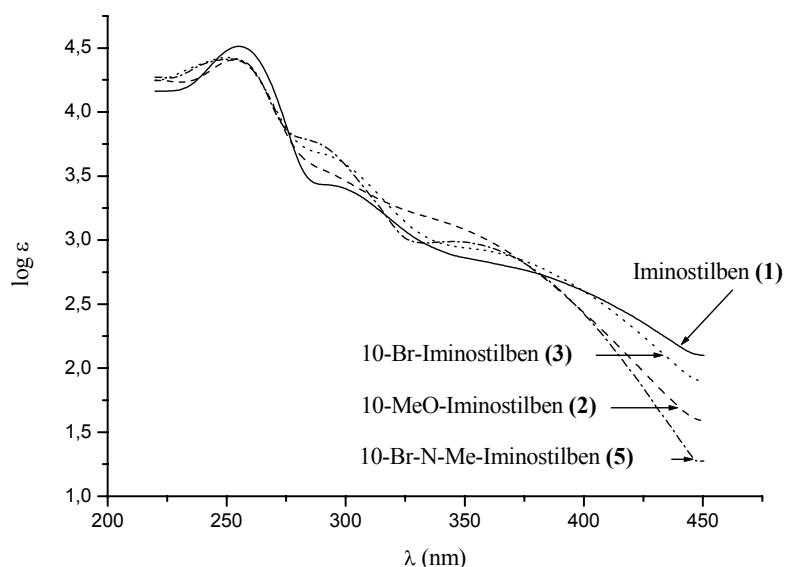
**Tabelle 5-9:** Absorptionseigenschaften von **1**, **4**, **6** und **7** ( $\lambda_{\text{Max}}$  in nm,  $\log \varepsilon$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln

Verbindung	Nr.	Cyclohexan	Acetonitril	Methanol
Iminostilben	<b>1</b>	251 (4.62) 287 (3.56) 346 (3.02)	256 (4.23) 296 sh (3.41) 368 sh (2.80)	255 (4.51) 295 (3.42) 361 sh (2.82)
N-Methyl-Iminostilben	<b>4</b>	253 (4.43) 290 sh (3.43) 356 (2.94)	254 (4.24) 288 (3.44) 353 (2.96)	251 (4.46) 285 (3.47) 349 (2.96)
N-Ethyl-Iminostilben	<b>6</b>	254 (4.41) 286 sh (3.53) 349 (2.95)	253 (4.41) 285 sh (3.51) 347 (2.90)	253 (4.41) 283 sh (3.54) 345 (2.91)
N-Benzyl-Iminostilben	<b>7</b>	252 (4.62) 286 (3.56) 347 (3.02)	254 (4.04) 285 sh (3.51) 346 (3.01)	254 (4.56) 291 sh (3.47) 346 (2.99)

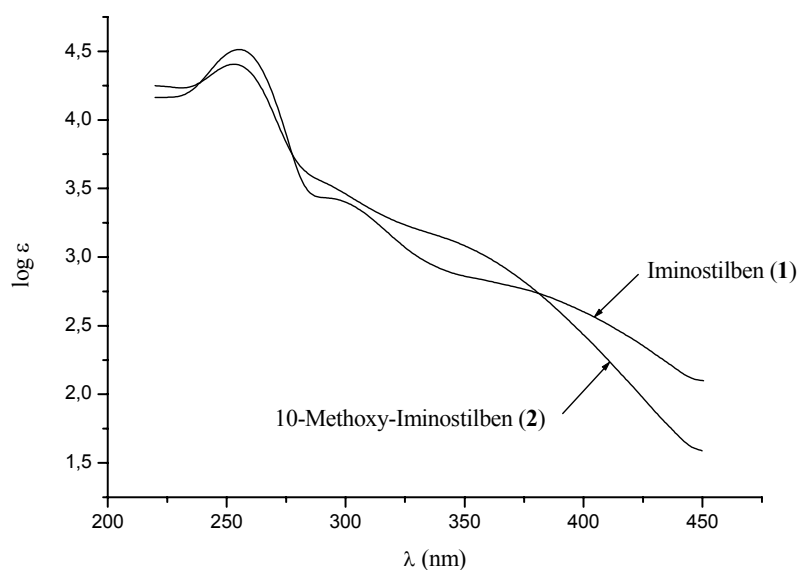
Eine Analyse des Lösungsmiteleinflusses auf die Bandenlage wird beim Iminostilben **1** dadurch erschwert, dass in Acetonitril und Methanol die langwellige Bande nur als flache Schulter im Spektrum zu sehen ist. Besser zu erkennen ist dagegen bei N-Methyl-Iminostilben **3** eine hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande um - 6 nm beim Übergang vom unpolaren Cyclohexan zum polaren Methanol bei gleicher Absorptionsintensität. Auch bei **6** und **7** ist eine hypsochrome Verschiebung zu erkennen, wobei die Verschiebungen hier lediglich - 4 nm (**6**) bzw. - 1 nm (**7**) betragen.

Bei den Verbindungen **3** und **5** mit einem Brom-Substituenten in 10-Position des Iminostilben-Grundgerüsts sind wie beim Iminostilben selbst drei charakteristische Banden zu sehen

(Abb. 5-4). Eine Ausnahme stellt dabei Verbindung **5** dar, bei der in Cyclohexan neben einer sehr breiten und intensiven Absorption bei  $\lambda = 256$  nm eine Schulter bei  $\lambda = 283$  nm zu beobachten ist, während die langwellige Absorption im Spektrum nicht sichtbar ist.



**Abbildung 5-4:** UV-Absorptionsspektren von **1** bis **3** und **5** in Methanol bei Raumtemperatur



**Abbildung 5-5:** UV-Absorptionsspektren von **1** und **2** in Methanol bei Raumtemperatur

Neben der kurzwelligen Bande bei ca. 250 nm ( $\log \epsilon$  zwischen 4.23 und 4.62) ist die mittlere Bande bei  $\lambda = 290$  nm mit  $\log \epsilon$  - Werten im Bereich von 3.41 bis 3.80 zu sehen. Die langwellige Bande mit flachem Maximum liegt bei ca.  $\lambda = 350$  nm und  $\log \epsilon$  - Werten von 2.80 bis 3.17.

Die Methoxygruppe verursacht in **2** dagegen einen weitgehenden Strukturverlust im UV-Spektrum, durch den in allen Lösungsmitteln die mittlere und die langwellige Bande nicht mehr erkennbar sind und stattdessen eine breite kontinuierliche Absorption zu finden ist (Abb. 5-5). Der Bromsubstituent in **3** und **5** und die Methoxygruppe in **2** bewirkt eine schwache Intensitätszunahme der mittleren sowie der langwelligen Absorptionsbande im Vergleich zu **1**. Dieser Effekt ist aber lösungsmittelabhängig und durch die Ausbildung von Schultern in den Spektren nicht eindeutig zu quantifizieren.

Die langwellige Bande sowie die mittlere Bande ist in Acetonitril und Methanol bei den substituierten Verbindungen **2**, **3** und **5** im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **1** nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Der Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Lage und Intensität der langwelligen Bande kann vernachlässigt werden.

**Tabelle 5-10:** Absorptionseigenschaften von **1**, **2**, **3** und **5** ( $\lambda_{\text{Max}}$  in nm,  $\log \epsilon$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln

Verbindung	Nr.	Cyclohexan	Acetonitril	Methanol
Iminostilben	<b>1</b>	251 (4.62) 287 (3.56) 346 (3.02)	256 (4.23) 296 sh (3.41) 368 sh (2.80)	255 (4.51) 295 (3.42) 361 sh (2.82)
10-Methoxy-Iminostilben	<b>2</b>	254 (4.45) 293 sh (3.55) 344 sh (3.17)	254 (4.43) 294 sh (3.51) 345 sh (3.11)	253 (4.41) 293 sh (3.54) 343 sh (3.13)
10-Br-Iminostilben	<b>3</b>	253 (4.43) 291 (3.65) 353 (3.01)	252 (4.44) 290 (3.67) 359 (2.92)	251 (4.43) 289 (3.68) 354 (2.93)
10-Br-N-Methyl-Iminostilben	<b>5</b>	256 b (4.45) 283 sh (3.76)	254 (4.42) 280 (3.76) 346 (2.97)	252 (4.41) 281 (3.80) 345 (2.99)

Die Verbindungen **1** bis **7** lassen sich also unabhängig von ihrem Substitutionsmuster hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften als eine einheitliche Gruppe auffassen.

### 5.2.3.2 Absorptionseigenschaften der Verbindungen **8** bis **23**

Die Verbindungen **8** bis **23** sind dadurch gekennzeichnet, dass sie keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. Die UV-Spektren (Abbn. 5-6 bis 5-9) zeigen zwei charakteristische Banden mit nahezu gleicher Absorptionsintensität: eine kurzwellige Bande bei ca.  $\lambda = 235$  nm ( $\log \epsilon$  zwischen 3.60 und 4.61) sowie eine Bande bei ca.  $\lambda = 285$  nm mit  $\log \epsilon$ -Werten von 3.47 bis 4.40. Ein Lösungsmiteleinfluss auf die Bandenlage ist nicht erkennbar. Bei **8** tritt in Cyclohexan zusätzlich eine dritte langwellige Bande als Schulter an der zweiten



Bande auf. Die Absorptionsintensität der zweiten ist geringer als die der kurzwelligen Bande (s. Abb. 5-6). Wie ein Vergleich zwischen den *N*-Acyl-Verbindungen **9**, **10**, **14**, **16** bis **21** zeigt, sind durch die unterschiedlichen Reste an den Acylsubstituenten kaum Veränderungen in den Spektren zu sehen (Abb. 5-7, Abb. 5-8, Tab. 5-11). Lediglich bei **9** findet man eine geringfügige bathochrome Verschiebung der Bande um  $\lambda = 285$  nm im Vergleich zu **10** um + 4 nm in Methanol.

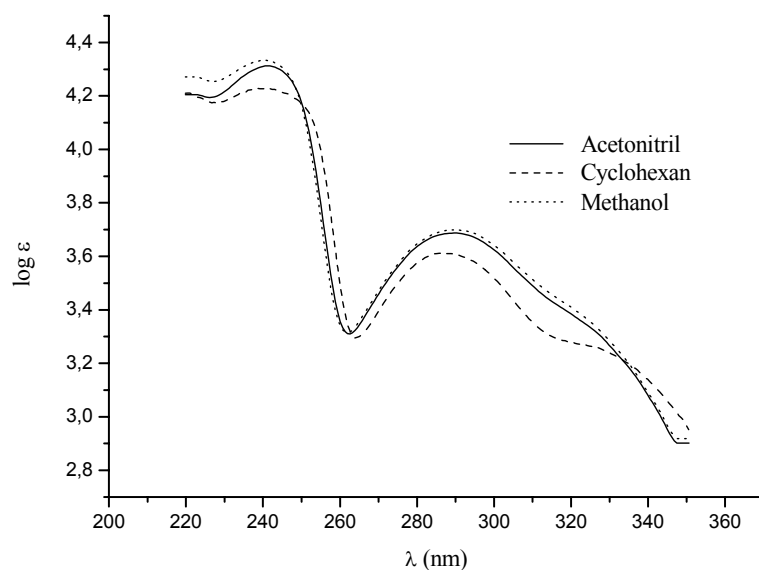


Abbildung 5-6: UV-Absorptionsspektren von **8** in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur

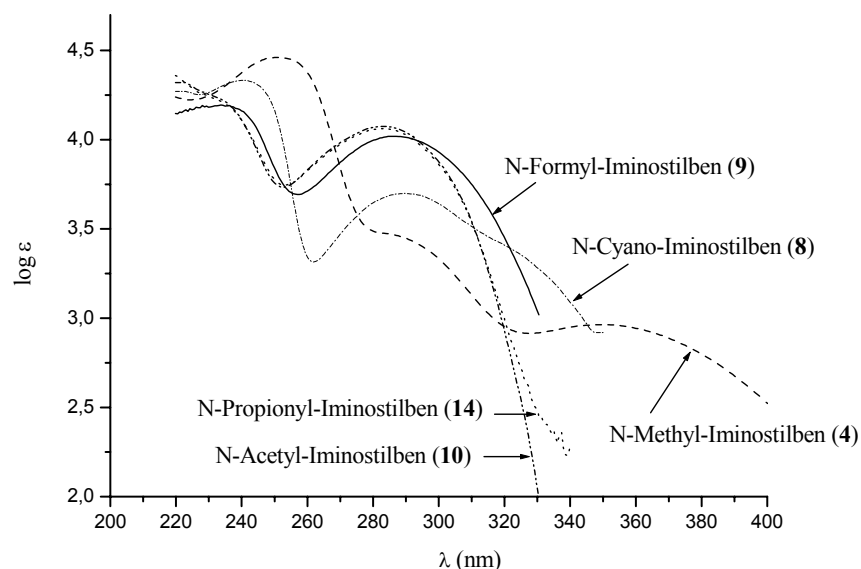
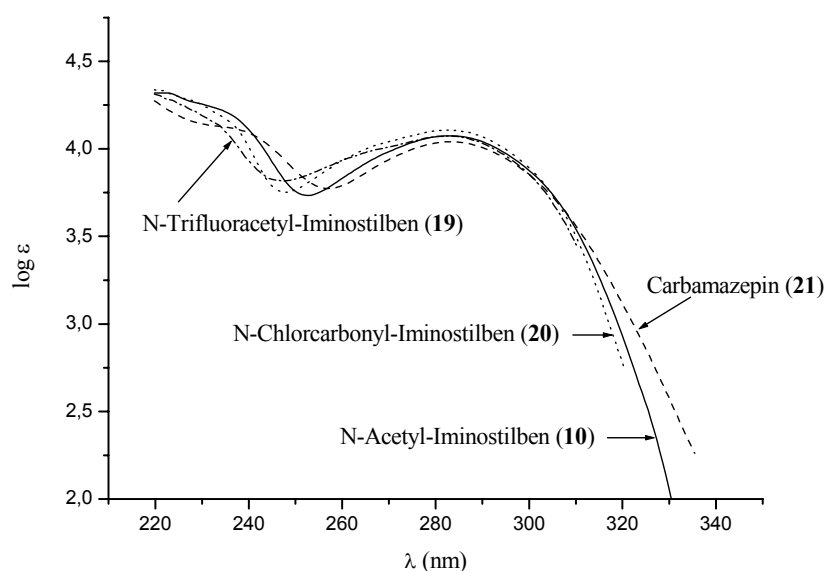


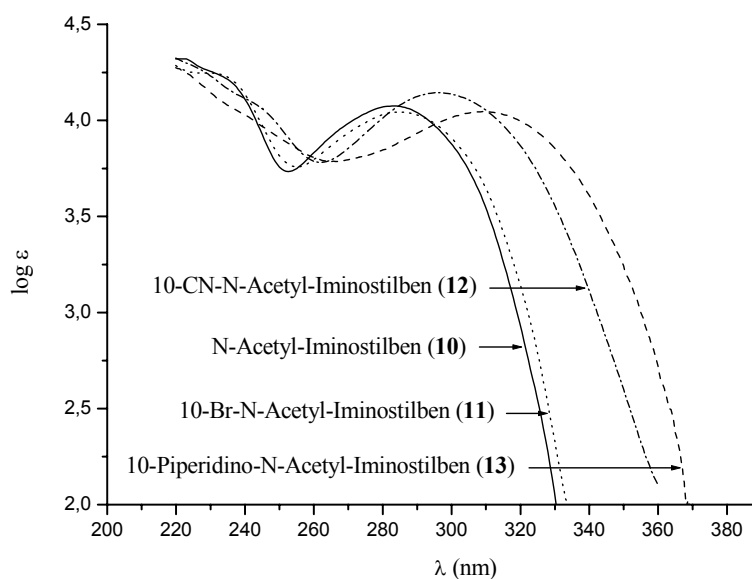
Abbildung 5-7: UV-Absorptionsspektren von **4**, **8** bis **10** und **14** in Methanol bei Raumtemperatur

Einen deutlichen Unterschied findet man dagegen beim Vergleich mit der *N*-Methyl-Verbindung **4**. Während die kurzwellige Bande bei den Acylverbindungen etwas intensitäts-

schwächer und mit ca. 20 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist, ist die zweite Bande deutlich ausgeprägt, absorptionsintensiver, zeigt aber keine Verschiebung im Maximum. Das *N*-Cyano-Iminostilben **8** könnte hier gewissermaßen eine Zwischenstellung zwischen den beiden Gruppen einnehmen, wie aus Abb. 5-7 hervorgeht. Die langwellige Bande der *N*-Alkyl-Derivate ist hier noch als Schulter erkennbar, die mittlere Bande liegt in der Absorptionsintensität zwischen Alkyl- und Acyl-Verbindungen und bei der kurzwelligen Bande ist eine hypsochrome Verschiebung um ca. -10 nm zu sehen. Denkbar wäre aber auch eine Schwingungsfeinstruktur der mittleren Bande, die bei den übrigen Derivaten nicht aufgelöst wird oder nicht vorhanden ist.



**Abbildung 5-8:** UV-Absorptionsspektren von **10** und **19** bis **21** in Methanol bei Raumtemperatur



**Abbildung 5-9:** UV-Absorptionsspektren von **10** bis **13** in Methanol bei Raumtemperatur

In Analogie zu den bereits besprochenen Verbindungen (5.2.3.1) ist ein starker Einfluss von Substituenten in 10-Position auf die Absorption erkennbar (s. Abb. 5-9), wobei prinzipiell die Struktur des Spektrums erhalten bleibt. Während die Bromsubstitution (**11**) nur geringe Auswirkungen zeigt, bewirken Cyano- (**12**) und Piperidinosubstituenten (**13**) eine starke bathochrome Verschiebung der Bande bei  $\lambda = 285$  nm. Das Absorptionsmaximum von **12** liegt nun bei  $\lambda_{\text{Max}} = 296$  nm (in Methanol), das von **13** bei  $\lambda_{\text{Max}} = 310$  nm (in Methanol), die Absorptionsintensität bleibt nahezu unverändert. Ein Lösungsmittelleffekt ist nicht zu erkennen.

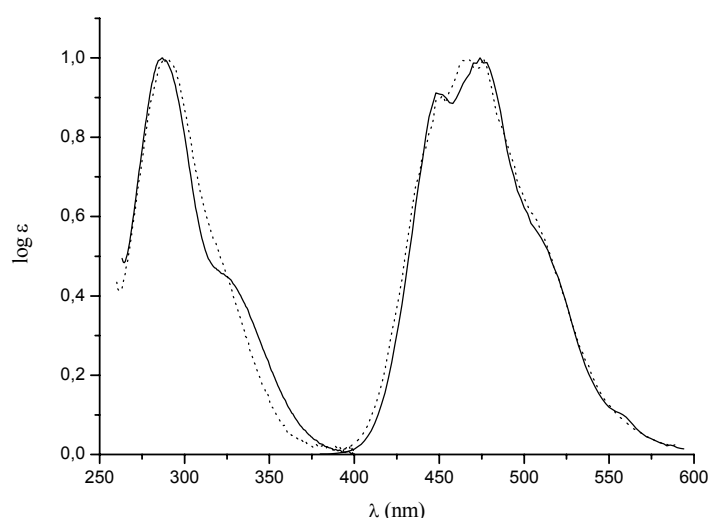
**Tabelle 5-11:** Absorptionseigenschaften von **8** bis **23** ( $\lambda_{\text{Max}}$  in nm, log  $\epsilon$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln

Verbindung	Nr.	Cyclohexan	Acetonitril	Methanol
<i>N</i> -Cyano-Iminostilben	<b>8</b>	241 (4.23) 287 (3.61) 327 sh (3.26)	241 (4.31) 289 (3.69) 322 sh (3.37)	241 (4.33) 290 (3.70) 320 sh (3.40)
<i>N</i> -Formyl-Iminostilben	<b>9</b>	239 (4.12) 288 (3.77)	236 (4.27) 287 (3.99)	236 (4.19) 287 (4.02)
<i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>10</b>	237 (4.20) 285 (4.01)	235 (4.19) 283 (4.06)	234 (4.22) 283 (4.07)
10-Br- <i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>11</b>	231 (4.25) 286 (4.04)	231 (4.21) 284 (4.04)	231 (4.25) 285 (4.04)
10-CN- <i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>12</b>	248 (4.09) 296 (4.11)	243 (4.10) 295 (4.14)	241 sh (4.10) 296 (4.14)
10-(1-Piperidino)- <i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>13</b>	238 sh (4.18) 307 (4.12)	237 sh (4.15) 311 (4.09)	236 sh (4.06) 310 (4.05)
<i>N</i> -Propionyl-Iminostilben	<b>14</b>	239 (4.22) 285 (4.05)	236 (4.16) 283 (4.02)	233 (4.22) 283 (4.06)
<i>N</i> -Benzoyl-Iminostilben	<b>16</b>	243 (4.30) 282 (4.03)	237 (4.26) 282 (4.05)	235 (4.34) 281 (4.07)
<i>N</i> -(1-Naphthoyl)-Iminostilben	<b>17</b>	240 sh (4.37) 286 (4.23)	231 sh (4.42) 285 (4.23)	231 sh (4.46) 285 (4.25)
<i>N</i> -(2-Naphthoyl)-Iminostilben	<b>18</b>	231 sh (3.64) 283 (3.19)	230 sh (4.61) 281 (4.22)	231 sh (4.60) 281 (4.25)
<i>N</i> -Trifluoracetyl-Iminostilben	<b>19</b>	232 sh (4.23) 283 (4.09)	230 sh (4.20) 282 (4.07)	228 sh (4.22) 282 (4.07)
<i>N</i> -Chlorcarbonyl-Iminostilben	<b>20</b>	230 sh (4.32) 285 (4.06)	231 sh (4.20) 282 (4.08)	230 sh (4.25) 282 (4.11)
Carbamazepin	<b>21</b>	242 (3.60) 286 (3.47)	240 (4.12) 282 (4.04)	237 (4.12) 282 (4.04)
<i>N</i> -Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben	<b>22</b>	252 b (4.38)	256 b (4.40)	257 b (4.41)
BIH	<b>23</b>	240 (4.52) 284 (4.21)	243 (4.44) 282 (4.19)	240 sh (4.63) 281 (4.40)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Verbindungen **8** bis **23** als eine absorptionspektroskopisch einheitliche Gruppe aufzufassen sind. Geringfügig abweichende Eigenschaften sind nur bei der *N*-Cyano-Verbindung **8** zu finden. Typisch für die gesamte Gruppe ist die Abwesenheit einer langwelligen Absorption, der geringe Einfluss der Acylsubstituenten auf das Absorptionsverhalten und das Fehlen eines Lösungsmittelleffektes.

#### 5.2.4 Fluoreszenzspektroskopie

Alle Verbindungen wurden auf ihre Fluoreszenz in Lösung untersucht. Als Lösungsmittel kamen Methanol, Acetonitril und Cyclohexan zum Einsatz. Die Fluoreszenz wurde in allen Lösungsmitteln im Konzentrationsbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  mol/l bei Raumtemperatur untersucht. Fluoreszierende Verbindungen wurden, wenn möglich, bis zu Konzentrationen von  $10^{-2}$  mol/l vermessen. Zusätzliche langwellige Emissionsbanden in konzentrierter Lösung bzw. Veränderungen in Bandenlage oder -intensität, die auf eine Aggregation bzw. Excimerbildung hingedeutet hätten, wurden nicht beobachtet.



**Abbildung 5-10:** Normiertes Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **8** in Cyclohexan (durchgezogene Linie) und Methanol (punktiert) bei Raumtemperatur

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass lediglich zwei Derivate, *N*-Cyano-Iminostilben **8** und *N*-Formyl-Iminostilben **9**, bei Raumtemperatur fluoreszieren. Alle anderen Verbindungen zeigen keine oder nur eine verschwindend geringe Fluoreszenz und sollen hier nicht weiter behandelt werden.

Eine nach UV-Anregung auch mit bloßem Auge sichtbare blassgrüne Fluoreszenz zeigt Verbindung **8** (Abb. 5-10). Das Fluoreszenzspektrum in Cyclohexan ( $\lambda_{\text{Ex}} = 280$  nm) zeigt eine

schwache Strukturierung, die teilweise auch in methanolischer Lösung zu sehen ist. Das Emissionsmaximum wird durch die veränderte Lösungsmittelpolarität beim Wechsel von Cyclohexan zu Methanol kaum beeinflusst. Ungewöhnlich ist die sehr große Stokes-Verschiebung  $\Delta_{\text{St}}$  ( $\Delta_{\text{St}} = \lambda_{\text{Max}}(\text{F}) - \lambda_{\text{Max}}(\text{Abs})$ ) von über 160 nm (s. Tab. 5-12), die dazu führt, dass sich Absorptions- und Emissionsbande kaum überlappen. Bei der Berechnung der Stokes-Verschiebung aus den Absorptionsmaxima wurde der Mittelwert aus dem Maximum bei  $\lambda = 287$  nm und der Schulter bei  $\lambda = 327$  nm gebildet. Die Stokes-Verschiebung ist weitgehend lösungsmittelunabhängig. Tabelle 5-12 enthält außerdem die ermittelte Fluoreszenzquantenausbeute sowie die Fluoreszenzlebensdauer.

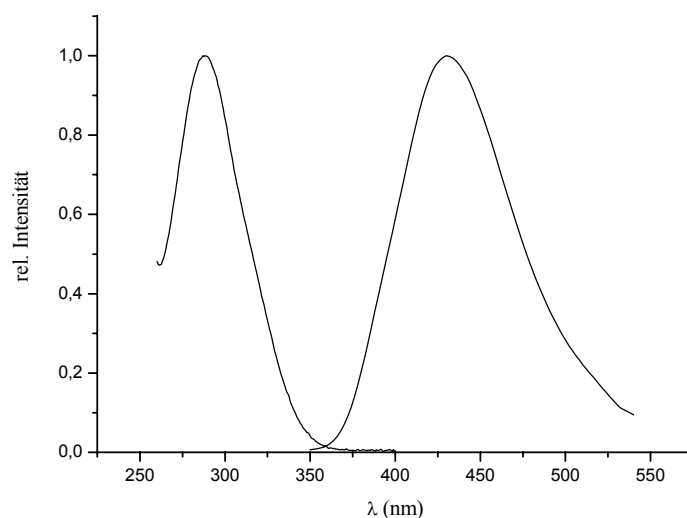
**Tabelle 5-12:** UV-Absorptionsmaxima sowie Fluoreszenzeigenschaften von **8** in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{Max}}(\text{Abs})$ (nm)	$\lambda_{\text{Max}}(\text{F})$ (nm)	$\Delta_{\text{St}}$ (nm)	$\Delta_{\text{St}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Phi_{\text{F}}(\%)$	$\tau_{\text{F}}(\text{ns})$
Cyclohexan	287, 327 sh	474	167	11476	19	-
Acetonitril	289, 322 sh	472	166	11494	-	-
Methanol	290, 320 sh	469	164	11465	-	7-8

Das Fluoreszenzspektrum von **9** in Cyclohexan ( $\lambda_{\text{Ex}} = 280$  nm) zeigt eine breite, strukturlose Emission (Abb. 5-11). Auch beim Wechsel zu polaren Lösungsmitteln wird keine Struktur im Spektrum sichtbar. Ähnlich wie bei **8** ist auch in diesem Fall eine sehr große Stokes-Verschiebung mit Werten von über 140 nm zu beobachten. Die spektralen Parameter, die relative Fluoreszenzquantenausbeute sowie die Fluoreszenzlebensdauer von *N*-Formyl-Iminostilben **9** sind in Tabelle 5-13 zusammengefasst.

Aus den Ergebnissen der Fluoreszenzuntersuchungen sind nur begrenzte Aussagen zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen möglich, da lediglich die zwei Verbindungen **8** und **9** fluoreszieren. Die Fluoreszenzquantenausbeute sowie die Lebensdauer von **9** sind geringer als die von **8**. Man beobachtet weiterhin eine Verschiebung der maximalen Emissionswellenlänge zu kürzeren Wellenlängen (in Analogie zu den Absorptionsmaxima) und eine Abnahme der Stokes-Verschiebung beim Übergang von **8** nach **9**. Charakteristisch ist in beiden Fällen ein schwacher Lösungsmiteleinfluss auf Bandenlage und -form sowie eine sehr große Stokes-Verschiebung. Solche großen Verschiebungen sind in der Regel auf ausgeprägte Geometrieänderung im angeregten Zustand aufgrund einer hohen Molekülflexibilität zurückzuführen. Eine hohe Flexibilität des angeregten Moleküls, die gefundenen geringen Fluoreszenzquan-

tenausbeuten sowie das Fehlen von Fluoreszenz bei den anderen Derivaten sind ein Hinweis darauf, dass die untersuchten Iminostilbene über sehr effiziente strahlungslose Desaktivierungsmöglichkeiten verfügen. Es wurden deshalb Emissionsuntersuchungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, bei denen die Molekülbeweglichkeit weitgehend eingeschränkt ist.



**Abbildung 5-11:** Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum von **9** in Cyclohexan bei Raumtemperatur

**Tabelle 5-13:** Absorptionsmaxima und Fluoreszenzeigenschaften von **9** in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur

Lösungs- mittel	$\lambda_{\text{Max}}$ (Abs) (nm)	$\lambda_{\text{Max}}$ (F) (nm)	$\Delta_{\text{St}}$ (nm)	$\Delta_{\text{St}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Phi_{\text{F}}$ (%)	$\tau_{\text{F}}$ (ns)
Cyclohexan	239, 288	430	142	11466	9	-
Acetonitril	236, 287	433	146	11748	-	-
Methanol	236, 287	433	146	11748	-	< 5

## 5.2.5 Emissionsuntersuchungen bei tiefen Temperaturen

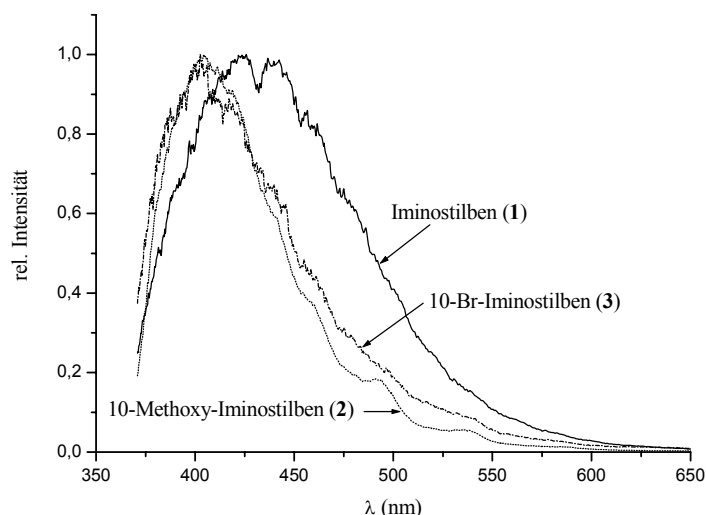
Es wurden Emissionsmessungen in mit flüssigem Stickstoff ( $T = 77\text{ K}$ ) gekühltem, glasartig erstarrtem Ethanol durchgeführt. Untersucht wurden die *N-H*- bzw. *N*-Alkyl-Verbindungen **1** bis **7**, die *N*-Cyano-Verbindung **8** sowie die *N*-Acyl-Verbindungen **9** bis **11**, **14**, **16**, **19**, **20** und **22**. Die Verbindungen **1**, **6** und **7** wurden zusätzlich in Methylcyclohexan ebenfalls bei  $T = 77\text{ K}$  vermessen. Die Anregungswellenlänge betrug in allen Fällen  $\lambda_{\text{Ex}} = 300\text{ nm}$ . Zusätzlich wurden Anregungsspektren aufgenommen, um sicher zu stellen, dass die Emissionen tatsächlich von den eingesetzten Verbindungen stammten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-14 zusammengestellt.

**Tabelle 5-14:** Emissionsmaxima ( $\lambda_{\text{Max}}$  in nm), Lebensdauer ( $\tau_{\text{P}}$  in ms) und Phosphoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_{\text{P}}$  ausgewählter Verbindungen bei 77 K in Ethanol bzw. Methylcyclohexan,  $\lambda_{\text{Ex}} = 300\text{ nm}$

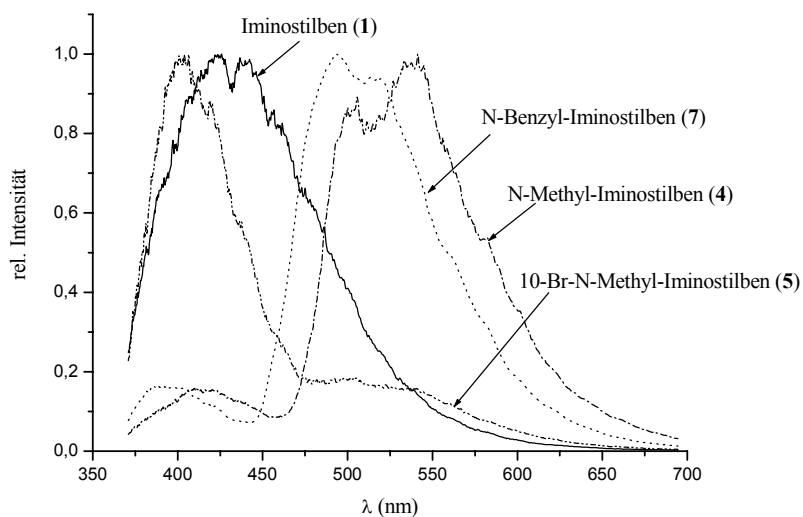
Nr.	$\lambda_{\text{Max}}$ (EtOH)	$\tau_{\text{P}}$ (EtOH)	$\Phi_{\text{P}}$ (%) (EtOH)	$\lambda_{\text{Max}}$ (MCH)	$\tau_{\text{P}}$ (MCH)
<b>1</b>	423	-	-	418	-
<b>2</b>	404	-	-	-	-
<b>3</b>	405	-	-	-	-
<b>4</b>	411 (schw), 503, 537	2.5 - 4	1	-	3 - 3.2
<b>5</b>	405, 510 (schw)	-	-	-	-
<b>6</b>	410 (schw), 499, 527	2.6 - 3.8	2	410 (schw), 497, 523	2 - 4
<b>7</b>	393 (schw), 491, 517	3	5	485, 515	2.9
<b>8</b>	449	-	-	-	-
<b>9</b>	402	-	-	-	-
<b>10</b>	386	-	-	-	-
<b>11</b>	391	-	-	-	-
<b>14</b>	387	-	-	-	-
<b>16</b>	402	-	-	-	-
<b>19</b>	387	-	-	-	-
<b>20</b>	383	-	-	-	-
<b>22</b>	395	-	-	-	-

Demnach emittieren bei tiefen Temperaturen alle eingesetzten Verbindungen. Man beobachtet bei den *N-H*- bzw. *N*-Alkylverbindungen **2** bis **7** Emissionen bei Wellenlängen von  $\lambda_{\text{Max}} = 393\text{ nm}$  (**7**) bis  $\lambda_{\text{Max}} = 411\text{ nm}$  (**4**) in Ethanol, die von ihrer spektralen Lage her einer Fluoreszenz zugeordnet werden. Bei Iminostilben (**1**) ist diese Emission auf  $\lambda_{\text{Max}} = 423\text{ nm}$  batho-

chrom verschoben. Darüber hinaus zeigen die *N*-Alkylverbindungen **4**, **6** und **7** langwellig verschobene und intensitätsstärkere Emissionen mit Maxima zwischen  $\lambda_{\text{Max}} = 517 \text{ nm}$  (**7**) und  $537 \text{ nm}$  (**4**), die eine Feinstruktur aufweisen und aufgrund ihrer Lage im Spektrum sowie der gemessenen Lebensdauern von 2-5 ms einer Phosphoreszenz zugeordnet werden können. Bei der 10-Brom-*N*-Methyl-Verbindung **5** ist diese langwellige Emission ebenfalls vorhanden, aber gegenüber der Emission bei  $\lambda_{\text{Max}} = 405 \text{ nm}$  intensitätsschwächer (Abb. 5-12, 5-13).



**Abbildung 5-12:** Normierte Emissionsspektren von **1** bis **3** in Ethanol bei 77 K



**Abbildung 5-13:** Normierte Emissionsspektren von **1**, **4**, **5** und **7** in Ethanol bei 77 K

Die Phosphoreszenz wird für **6** und **7** auch in Methylcyclohexan gefunden, wobei die Maxima gegenüber Ethanol geringfügig zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Bei **7** ist in Methylcyclohexan die Fluoreszenzemission nur noch schwach zu erkennen.



Die *N*-Acylverbindungen **9** bis **11**, **14**, **16**, **19**, **20** und **22** zeigen Emissionen im Bereich von  $\lambda_{\text{Max}} = 383 \text{ nm}$  (**20**) bis  $\lambda_{\text{Max}} = 402 \text{ nm}$  (**9**, **16**), mit teilweise erkennbarer Feinstruktur. Die Maxima sind im Vergleich zu **1** hypsochrom verschoben. Die Art des Acylsubstituenten hat auf die Lage des Emissionsmaximums nur einen geringen Einfluss (Abb. 5-14, Tab. 5-14). Die spektrale Lage der Emissionsbanden deutet darauf hin, dass es sich hierbei um Fluoreszenzemissionen handelt, wie ein Vergleich mit den Raumtemperaturspektren von **8** und **9** zeigt (Abb. 5-15). Auch bei tiefen Temperaturen emittiert die *N*-Cyano-Verbindung **8** längerwelliger als die *N*-Formyl-Verbindung **9**.

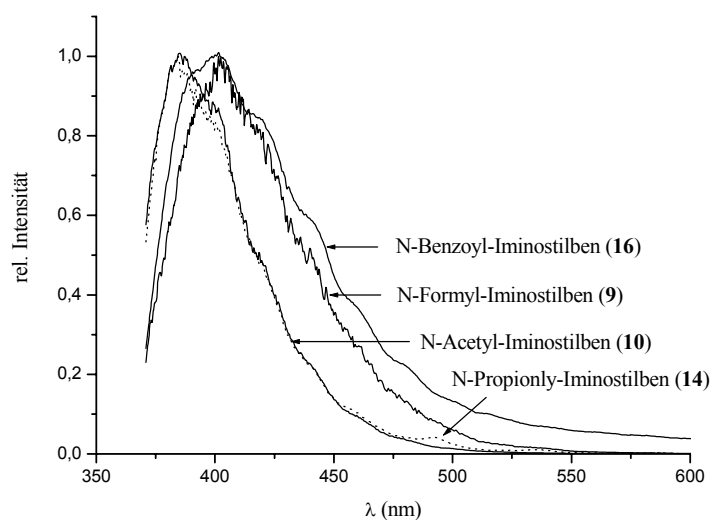


Abbildung 5-14: Normierte Emissionsspektren von **9**, **10**, **14** und **16** in Ethanol bei 77 K

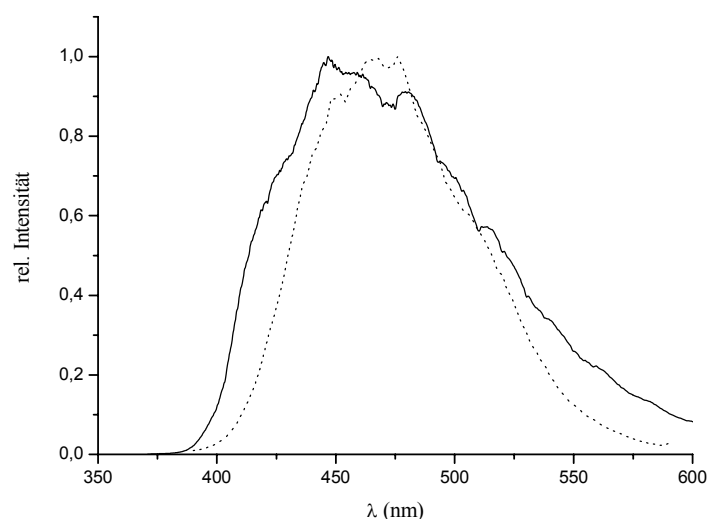


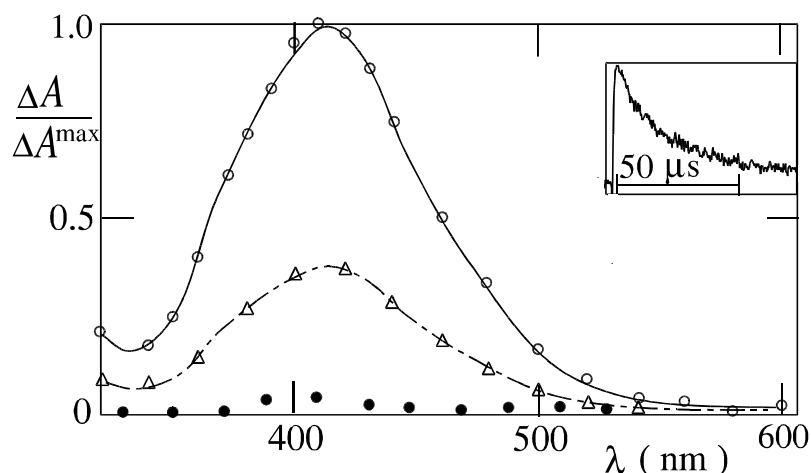
Abbildung 5-15: Normierte Emissionsspektren von **8** in MeOH bei Raumtemperatur (punktiert) und in EtOH bei 77 K (durchgezogene Linie)

Durch die eingeschränkte Molekülbeweglichkeit bei tiefen Temperaturen können Emissionsprozesse in wesentlich stärkerem Maße als bei Raumtemperatur zur Desaktivierung der ange-

regten Iminostilbene beitragen. Die Messungen zeigen deutlich, dass unter diesen Bedingungen alle untersuchten Dibenzazepine emittieren, wobei jedoch nur bei **4**, **6** und **7** eine Phosphoreszenz auftritt. Diese drei Verbindungen sind emissionsspektroskopisch als eine eigenständige Gruppe anzusehen. Wie die geringen Phosphoreszenzquantenausbeuten von maximal 5 % zeigen, spielt aber selbst bei tiefen Temperaturen das *intersystem crossing* nur eine geringe Rolle.

### 5.2.6 Laserblitzlichtspektroskopie

Die Messungen zur transienten Triplettabsorption erfolgten in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur. Bei direkter Laseranregung konnte bei *N*-Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben **22** in Benzol ( $\lambda_{\text{Ex}} = 308 \text{ nm}$  und  $354 \text{ nm}$ ), Acetonitril und Ethanol ( $\lambda_{\text{Ex}} = 248 \text{ nm}$  und  $308 \text{ nm}$ ) eine transiente Triplettabsorption ( $\lambda_{\text{Max}} = 410 \text{ nm}$ , Abb. 5-16) beobachtet werden, die im Mikrosekunden-Bereich abklingt.

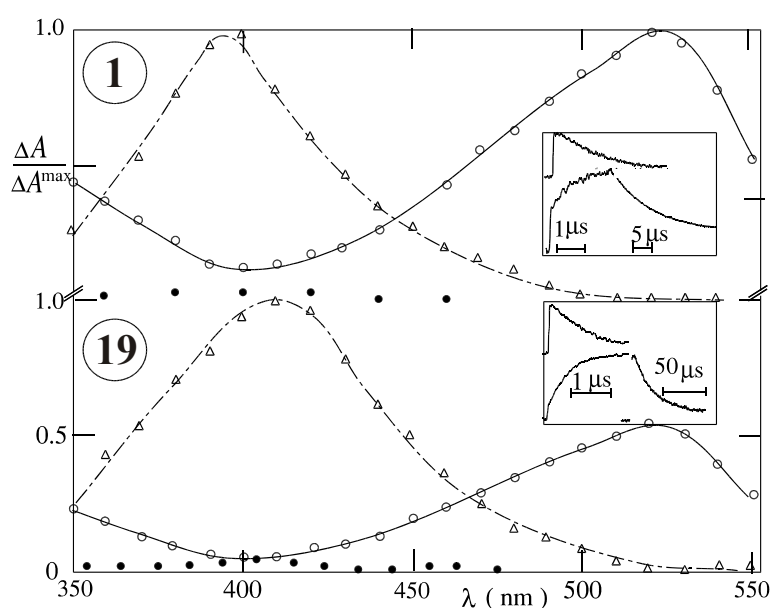


**Abbildung 5-16:** T-T-Absorptionsspektren von **22** in argongesättigtem Acetonitril bei 24°C und 20 ns (o), 20  $\mu\text{s}$  ( $\Delta$ ) sowie 0.1 ms ( $\bullet$ ) nach dem Laserpuls ( $\lambda_{\text{Ex}} = 308 \text{ nm}$ ); kleines Bild: Abklingkinetik des Triplettzustandes bei  $\lambda_{\text{TT}} = 410 \text{ nm}$

Die im Molekül vorhandene Benzophenoxyeinheit ermöglicht aufgrund der hohen ISC-Quantenausbeute des Benzophenons eine effiziente Besetzung des Triplettzustandes des Moleküls. *N*-Benzoyl- **16** sowie *N*-(1-Naphthoyl)-Iminostilben **17** zeigten ebenfalls eine schwache transiente Absorption in Acetonitril bzw. Ethanol. Hier könnte die Benzoyl- bzw. Naphthoyleinheit für die im Vergleich zu den anderen Acylderivaten höhere ISC-Quantenausbeute verantwortlich sein. Die Zuordnung der beobachteten Transienten zu Triplettzuständen erfolgte aufgrund des Transientenaufbaus während des Anregungspulses, den für Triplettzuständen typischen Lebensdauern sowie der Löscharkeit durch Sauerstoff. Bei di-

rekter Laseranregung ( $\lambda_{\text{Ex}} = 308 \text{ nm}$ ) wurde auch bei **8** ein schwach absorbierender Transient im Bereich von 380 - 440 nm beobachtet. Da dieser aber nicht durch Sauerstoff gelöscht wird, ist die Zuordnung zu einem Triplettzustand nicht möglich. Alle anderen untersuchten unsubstituierten, alkylierten bzw. acylierten Iminostilbene zeigten in argongesättigtem Acetonitril bzw. Benzol ( $\lambda_{\text{Ex}} = 308 \text{ nm}$ ) keine Transientenabsorption.

Die Ergebnisse belegen, dass der Spinsystemwechsel  $S_1 \rightarrow T_1$  bei den Iminostilbenen mit Ausnahme von **22** sowie in geringerem Maße bei **16** und **17** ineffizient verläuft. Die bei tiefen Temperaturen phosphoreszierenden Derivate **4**, **6** und **7** zeigen bei Raumtemperatur keine transienten Triplettabsorptionen. In Analogie zu den Tieftemperaturexperimenten (s. 5.2.5) ist ersichtlich, dass ISC-Prozesse nur unwesentlich zur Desaktivierung von angeregten Zuständen der untersuchten Iminostilbene beitragen und die direkte Populierung eines Triplettzustandes lediglich bei Verbindung **22** eine Rolle spielt.



**Abbildung 5-17:** T-T-Absorptionsspektren von Benzophenon in argongesättigtem Acetonitril bei 24°C mit Iminostilben **1** bzw. N-Trifluoracetyl-Iminostilben **19** und 20 ns (o), 2  $\mu\text{s}$  ( $\Delta$ ) und 0.1 ms ( $\bullet$ ) nach dem Laserpuls ( $\lambda_{\text{Ex}} = 354 \text{ nm}$ ); kleine Bilder: Aufbau und Abklingkinetik des Benzophenontripletts bei  $\lambda = 520 \text{ nm}$  (oben) und Aufbau und Abklingkinetik der Transientenabsorption bei  $\lambda_{\text{TT}} = 400 \text{ nm}$  (unten)

Eine effiziente Besetzung des Iminostilben-Triplettzustandes erfolgt dagegen durch Triplettenergieübertragung mit Sensibilisatoren geeigneter Energie. Wird Benzophenon in argongesättigtem Acetonitril mit  $\lambda_{\text{Ex}} = 354 \text{ nm}$  angeregt, erhält man das bekannte transiente Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum des Benzophenons ( $\lambda_{\text{Max}} = 520 \text{ nm}$ ). Das Signal wird während der Pulsdauer gebildet. Durch die Zugabe von verschiedenen Iminostilbenen klingt das Ben-

zophenontriplett schneller ab und eine weitere längerlebige Transientenabsorption mit einem Maximum im Bereich von  $\lambda_{TT} = 390 - 430$  nm tritt auf (s. Abb. 5-17). Diese neu im Spektrum auftretende Absorption kann dem Tripletzustand des Iminostilbens zugeordnet werden, welcher durch Energietransfer vom Benzophenon gebildet wird (s. Gleichung 2.3, S. 7). Dies ist daran zu erkennen, dass die Abklingkonstante des Benzophenon-Tripletts mit der Aufbaukonstante des Iminostilben-Tripletts übereinstimmt (s. Abb. 5-17, kleine Bilder). Analoge Ergebnisse wurden in Benzol bzw. Aceton als Lösungsmittel erhalten.

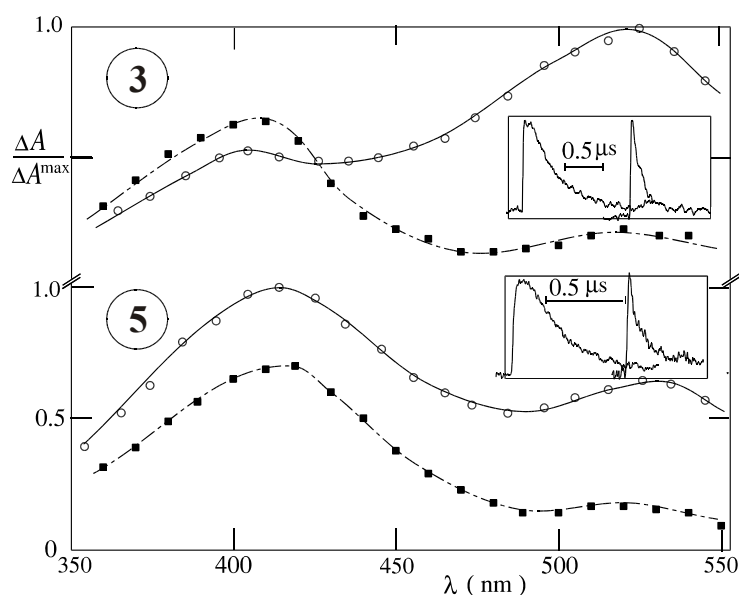
**Tabelle 5-15:** T-T-Absorptionsmaxima  $\lambda_{TT}$ , Triplettlebensdauer  $\tau_T$ , Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_{TT}$  ( $10^3$  l/(mol\*cm)) sowie Löschkonstanten  $k_I$  ( $10^9$  l/(mol\*s)) für verschiedene Iminostilbenderivate nach sensibilisierter Anregung in argongesättigten Lösungen bei 24°C

Verbindung	Nr.	$\lambda_{TT}$ (nm) <sup>a</sup>	$\tau_T$ ( $\mu$ s) <sup>a</sup>	$\tau_T$ ( $\mu$ s) <sup>b</sup>	$\tau_T$ ( $\mu$ s) <sup>c</sup>	$\epsilon_{TT}$ <sup>a</sup>	$k_I$
Iminostilben	<b>1</b>	395		$\leq 5$	10	7	18
10-MeO-Iminostilben	<b>2</b>	400		5	20	5	18
10-Br-Iminostilben	<b>3</b>	405	0.8		$< 2$	5	$> 5$
N-Methyl-Iminostilben	<b>4</b>	410	20	10	20	6	14
10-Br-N-Me-Iminostilben	<b>5</b>	420	0.4		$< 2$	7	$> 5$
N-Ethyl-Iminostilben	<b>6</b>	425	15	5	20	5	9
N-Benzyl-Iminostilben	<b>7</b>	415	15	$\leq 10$	20	6	7
N-Cyano-Iminostilben	<b>8</b>	400	20	$\leq 10$	20	8	6
N-Formyl-Iminostilben	<b>9</b>	410	15	$\leq 10$	10	9	7
N-Acetyl-Iminostilben	<b>10</b>	420	15	10	10	8	5
10-Br-N-Acetyl-Iminostilben	<b>11</b>	420	10				$> 5$
10-CN-N-Acetyl-Iminostilben	<b>12</b>	420	25		20	7	$> 5$
10-(1-Piperidino)-N-Acetyl-	<b>13</b>	410	15		10	6	$> 5$
N-Propionyl-Iminostilben	<b>14</b>	415	15	10	10	8	7
N-Benzoyl-Iminostilben	<b>16</b>	415	15	$\leq 10$	15	7	5
N-(1-Naphthoyl)-Iminostilben	<b>17</b>	415	20		10	12	$> 5$
N-(2-Naphthoyl)-Iminostilben	<b>18</b>	415	15		15	11	$> 5$
N-Trifluoracetyl-Iminostilben	<b>19</b>	410	15	15	20	9	7
N-Chlorcarbonyl-Iminostilben	<b>20</b>	420	10		10	7	$> 5$
Carbamazepin	<b>21</b>	410	15		15	8	$> 5$
N-Benzophenoxycarbonyl-	<b>22</b>	415	15	20	30	5	9

<sup>a</sup> mit Benzophenon in Acetonitril, <sup>b</sup> mit Benzophenon in Aceton, <sup>c</sup> mit Acetophenon in Acetonitril

Ein alternativ zum Energieübertrag denkbarer Elektronentransfer zum Triplet-Benzophenon kann ausgeschlossen werden, da das charakteristische Benzophenon-Radikalanion mit einem Maximum bei  $\lambda = 550$  nm bzw. 660 nm nicht beobachtet wurde. Die Triplettnatur der beob-

achteten Transienten ergibt sich aus der Löscharkeit durch Sauerstoff, der Übereinstimmung der Löschrates des Benzophenontripletts mit einer Kinetik erster Ordnung ( $k_{obs}$ ) bei gleichzeitiger Zunahme der Triplettaborption bei  $\lambda_{TT}$  sowie der linearen Abhängigkeit von  $k_{obs}$  von der Iminostilbenkonzentration. Aus dem letzten Zusammenhang erhält man die Geschwindigkeitskonstante des Triplettenenergietransfers  $k_I$ . So ist beispielsweise für Verbindung **7** bei einer Konzentration von  $c = 0.3$  mmol/l der Wert für  $k_{obs} = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Daraus ergibt sich für  $k_I = 7 \cdot 10^9 \text{ l/(mol} \cdot \text{s)}$ . Das Abklingen des Iminostilbentripletts kann mit einer gemischten ersten und zweiten Ordnungskinetik angenähert werden, wobei sich aus dem Abklingen der Komponente erster Ordnung  $k'_{obs}$  die Triplettlebensdauer  $\tau_T$  bestimmen lässt ( $k'_{obs} = 1/\tau_T$ ). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-15 zusammengestellt.

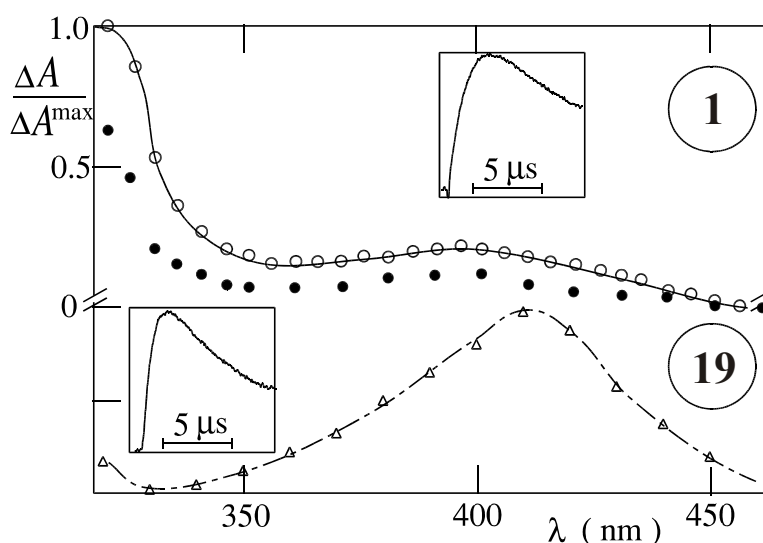


**Abbildung 5-18:** T-T-Absorptionsspektren von Benzophenon in argongesättigtem Aceton bei 24°C mit 10-Br-Iminostilben **3** bzw. 10-Br-N-Methyl-Iminostilben **5** und 20 ns (○) bzw. 0.2 μs (■) nach dem Laserpuls ( $\lambda_{Ex} = 354$  nm); kleine Bilder: Abklingkinetik des Benzophenontripletts bei  $\lambda = 520$  nm (rechts) und Aufbau und Abklingkinetik der Transientenabsorption bei  $\lambda_{TT} = 400$  nm (links)

Die T-T-Absorptionsspektren der Iminostilbene zeigen keine Feinstruktur und besitzen ein Maximum im Bereich von  $395 \text{ nm} < \lambda_{Max} < 425 \text{ nm}$  (s. Tab. 5-15). Die jeweilig ermittelte Lebensdauer der Triplets liegen für das System Benzophenon/Iminostilben in Acetonitril typischerweise im Bereich von 10-25 μs. Lediglich die beiden bromsubstituierten Derivate **3** und **5** weisen jeweils eine deutlich kürzere Lebensdauer von  $\tau_T < 1 \text{ μs}$  (mit Benzophenon in Acetonitril) auf, was auf den inneren Schweratomeffekt des Broms zurückzuführen ist (Abb. 5-18). Die Besetzung des Iminostilben-Triplettzustandes gelingt auch mit Acetophenon als Sensibilisator. Die ermittelten Triplettlebensdauern in Acetonitril zeigen eine gute Übereinstim-

mung mit den Werten des Benzophenonsystems und liegen ebenfalls im Bereich von 10 - 30  $\mu\text{s}$ , für **3** und **5** bei  $< 2 \mu\text{s}$ .

Bei der Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel und Aceton als Triplettensensibilisator ( $\lambda_{\text{Ex}} = 308 \text{ nm}$ ) kann ebenfalls der Triplettzustand der Iminostilbene populierte werden. Eine Ausnahme stellen die bromsubstituierten Verbindungen **3** und **5** dar, bei denen kein Transient beobachtet wird. Die *N-H*- bzw. *N*-Alkylderivate **1**, **2**, **4**, **6** und **7** zeigen dabei eine weitere starke Bande bei Wellenlängen  $< 320 \text{ nm}$ , welche bei der Verwendung von anderen Sensibilisatoren aufgrund ihrer Transient- bzw. Grundzustandsabsorption nicht sichtbar ist (Abb. 5-19).



**Abbildung 5-19:** T-T-Absorptionsspektren der acetonsensibilisierten Anregung ( $\lambda_{\text{Ex}} = 308 \text{ nm}$ ) von Iminostilben **1** in argongesättigtem Acetonitril bei  $24^\circ\text{C}$  und  $3 \mu\text{s}$  (o) bzw.  $10 \mu\text{s}$  (●) sowie *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben **19**  $3 \mu\text{s}$  ( $\Delta$ ) nach dem Puls;  
kleine Bilder: Kinetik des Aufbaus und Abklingens bei  $\lambda_{\text{TT}} = 325 \text{ nm}$  (oben) und  $410 \text{ nm}$  (unten)

Mit Fluorenon und Benzil konnte in Kontrollexperimenten ebenfalls die Triplettenergieübertragung nachgewiesen werden, hingegen nicht mit Acridin, da dessen Triplettenergie ( $E(T_1) = 45 \text{ kcal/mol}$  ( $190 \text{ kJ/mol}$ )) unter der des Iminostilbens liegt.

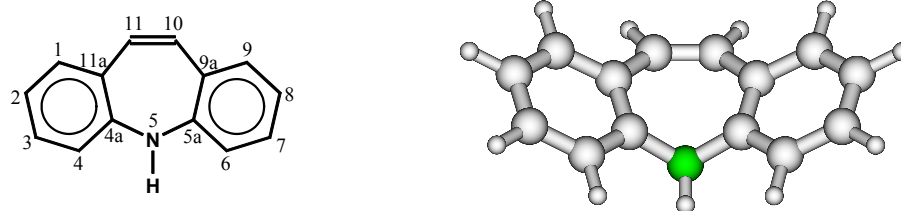
Aus den laserblitzlichtspektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass durch geeignete Donatoren die Triplettenergieübertragung zum Iminostilben in jedem Fall erfolgt, unabhängig von der Art und Anordnung der Substituenten. Auch in der Bandenlage und -form der Transienten, den T-T-Absorptionskoeffizienten sowie in der jeweils ermittelten Lebensdauer sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen gering. Lediglich bei bromsubstituierten Derivaten sind aufgrund des inneren Schweratomeffektes Abweichungen erkennbar. Die gefundenen Lebensdauern liegen in guter Übereinstimmung mit dem von Yamamoto et al. (1987) publizierten Wert, der für das *N*-Valeroyl-Iminostilben **15** mit Benzophenon in Dichlormethan einen Wert von  $\tau_T = 17 \mu\text{s}$  beträgt.

## 5.3 Strukturen der Edukte

### 5.3.1 Molecular Modeling

Wie bereits erwähnt existieren in der Literatur Röntgenkristallstrukturanalysen von einigen Iminostilbenen (s. 2.3.2; S. 19). So untersuchte *Harding* (1983) die Struktur von *N*-Acetyl-Iminostilben **10** und eines weiteren *N*-acylierten Derivates. Von *Reboul et al.* (1980; 1981) wurden Iminostilben **1**, Carbamazepin **21** sowie weitere pharmakologisch relevante Iminostilbenderivate röntgenkristallographisch untersucht und umfassend strukturell charakterisiert. Darüber hinaus existiert eine von *Dewar* (1970) mit semiempirischen Methoden berechnete Molekülstruktur von Iminostilben.

Im Rahmen dieser Arbeit war es von Interesse, eine Reihe von weiteren Derivaten strukturell zu charakterisieren, um den Einfluss von Substituenten auf die Geometrie und die elektronische Struktur der Moleküle zu untersuchen. In die Untersuchungen einbezogen wurden die Verbindungen **1** bis **4**, **8** bis **10** und **17** bis **21**. Aus eigenen Voruntersuchungen war bekannt, dass molekülmechanische und semiempirische Methoden zur Modellierung von Iminostilbenen ungeeignet sind. So wird durch molekülmechanische Methoden (UFF, MMFF 94) die Bootkonformation des Siebenringes nicht richtig beschrieben. Weiterhin treten bei den *N*-acylierten Verbindungen Probleme bei der Beschreibung der Amidbindung auf, die nur von *HF*- bzw. DFT-Methoden richtig beschrieben werden kann. Deshalb wurden molekülmechanische und semiempirische Methoden lediglich zur geometrischen Voroptimierung genutzt und die Rechnungen anschließend auf höherem theoretischen Niveau durchgeführt.



**Abbildung 5-20:** Nummerierungsschema (links) und geometrieoptimierte Molekülstruktur (rechts) von Iminostilben **1**

Zunächst wurde Iminostilben **1** berechnet und mit den Strukturparametern aus der Kristallstrukturanalyse sowie den semiempirischen Berechnungen verglichen. Die Werte beziehen sich auf das in Abb. 5-20 angegebene Nummerierungsschema und sind in Tab. 5-16 zusammengefasst. Die berechneten Bindungslängen (RHF/6-31G\* bzw. B3LYP/6-31G\*) sind etwas länger als die Bindungslängen in der Kristallstruktur, aber kürzer als die von *Dewar* berechne-

ten Werte. Die Bindungs- und Diederwinkel zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Bootkonformation des Azepinringes wird richtig wiedergegeben. Andere stabile Minimumstrukturen wurden bei einer Konformationsanalyse nicht gefunden. Eine vollständig planare Struktur wurde ebenfalls berechnet. Diese konnte anhand der Frequenzanalyse aber weder als Minimum noch als Sattelpunkt erster Ordnung bestätigt werden.

**Tabelle 5-16:** Vergleich von berechneten Geometrieparametern mit den experimentellen Werten für **1**

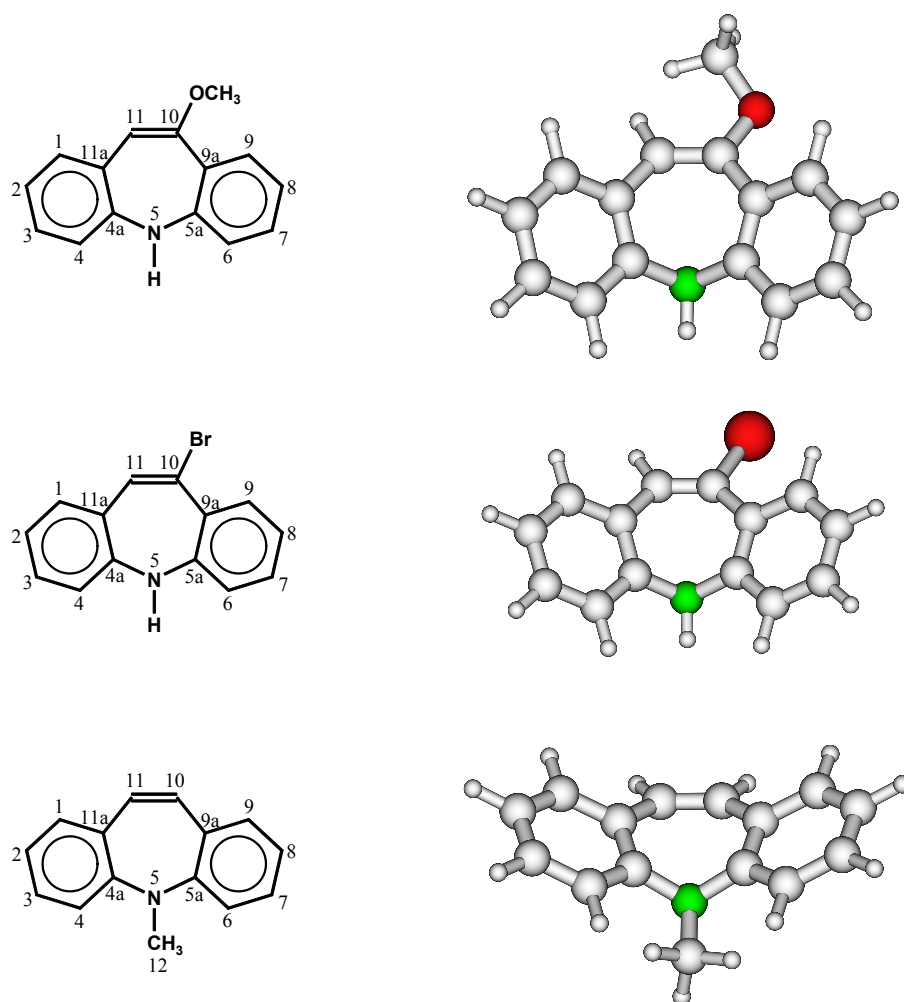
Methode/ Bindungslängen (Å)	Exp. <sup>a</sup>	Berechnet <sup>b</sup>	RHF/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*
C1-C2	1.377	1.397	1.383	1.394
C2-C3	1.378	1.396	1.383	1.393
C3-C4	1.378	1.398	1.384	1.395
C4-C4a	1.385	1.396	1.388	1.399
C4a-C11a	1.402	1.403	1.398	1.414
C11a-C11	1.465	1.467	1.474	1.465
C10-C11	1.322	1.350	1.327	1.347
C4a-N5	1.409	1.416	1.413	1.416
Bindungswinkel (°)				
C1-C2-C3	118.8		119.1	119.0
C2-C3-C4	120.0		119.9	119.8
C3-C4-C4a	121.3		121.0	121.3
C4-C4a-C11a	119.8		119.6	119.5
C4a-C11a-C1	117.2		118.4	118.1
C11a-C1-C2	122.8		121.9	122.3
C4-C4a-N5	118.6		119.6	118.5
C1-C11a-C11	119.6		118.8	118.4
C4a-C11a-C11	123.1		122.8	123.5
C11a-C11-C10	129.2		127.9	129.0
C11a-C4a-N5	121.4		120.7	121.8
C4a-N5-C5a	123.4		120.7	124.4
Diederwinkel (°)				
C3-C4-C4a-N5	-173.6		-175.5	-174.2
C4-C4a-N5-C5a	-126.7		-121.7	-129.4
C1-C11a-C11-C10	157.2		151.5	157.2
C4-C4a-C11a-C11	-179.5		-179.2	-179.2
C11a-C4a-N5-C5a			62.0	55.6
C11-C11a-C4a-N5			2.9	4.23
C11a-C11-C10-C9a			0.0	0.0

<sup>a</sup> (REBOUL, 1980), <sup>b</sup> (DEWAR, 1970)



Insgesamt ist eine relativ gute Übereinstimmung von berechneter und experimenteller Struktur ersichtlich. Die exakte Struktur des Siebenrings wird allerdings durch die DFT-Methode etwas besser beschrieben. Das wird deutlich an den Bindungs- und Diederwinkeln sowie am Faltungswinkel, der durch die beiden Benzoringe gebildet wird. Der experimentelle Wert aus der Strukturanalyse liegt hier bei  $144.4^\circ$ . Aus den Rechnungen erhält man  $136.2^\circ$  (RHF/6-31G\*) bzw.  $145.4^\circ$  (B3LYP/6-31G\*).

Das Wasserstoffatom am Stickstoff befindet sich in äquatorialer Lage bezüglich des Azepinrings. Der Azepinstickstoff ist pyramidal, wobei die Winkelsumme  $344^\circ$  beträgt (REBOUL, 1980). Aus den Berechnungen erhält man für die Winkelsumme am Stickstoff  $343^\circ$  (RHF/6-31G\*) bzw.  $346^\circ$  (B3LYP/6-31G\*).



**Abbildung 5-21:** Nummerierungsschemata (links) und geometrieoptimierte Molekülstrukturen (rechts) von **2** (oben), **3** (mitte) und **4** (unten)

Untersucht wurden weiterhin die in 10-Position substituierten Derivate **2** und **3** sowie *N*-Methyl-Iminostilben **4** (s. Abb. 5-21, Tab. 5-17).

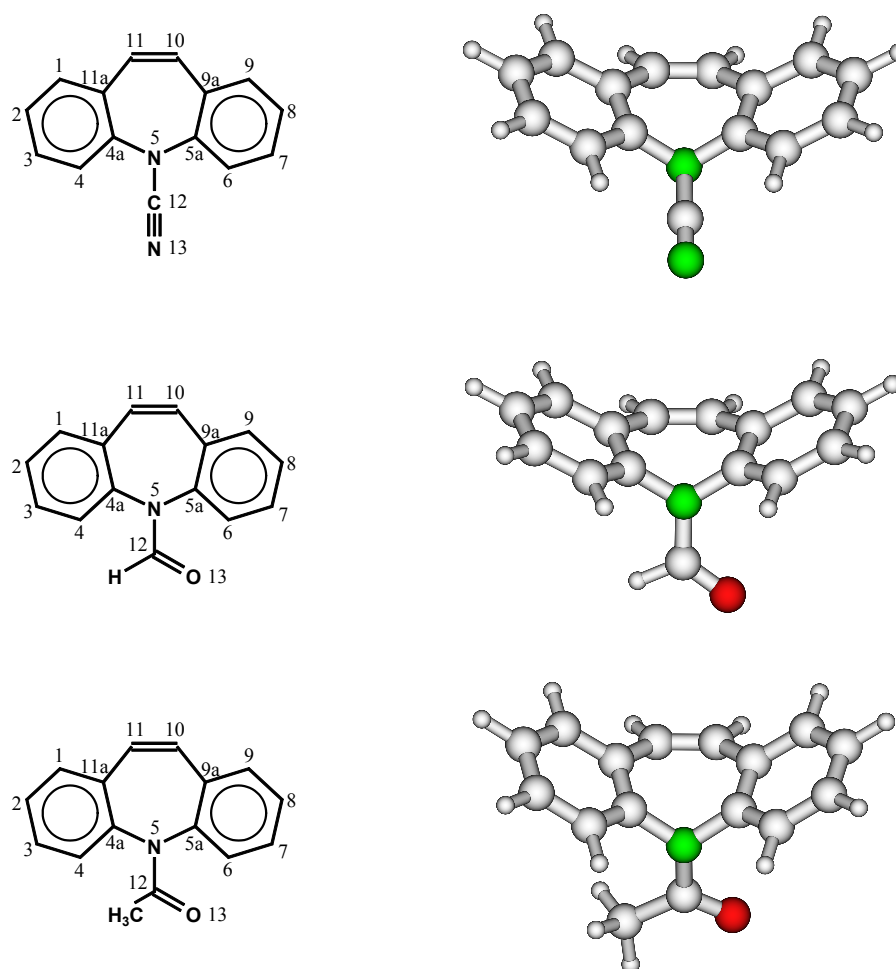
Die Nummerierung des Iminostilben-Grundgerüsts wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit beibehalten und die zusätzlichen Substituenten fortlaufend durchnummeriert.

**Tabelle 5-17:** Vergleich von berechneten Geometrieparametern von **2** bis **4** mit den experimentellen und berechneten Werten für Iminostilben **1**

	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Methode/ Bindungslängen (Å)	Exp. <sup>a</sup>	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*
C1-C2	1.377	1.394	1.393	1.396	1.392
C2-C3	1.378	1.393	1.394	1.398	1.394
C3-C4	1.378	1.395	1.395	1.398	1.396
C4-C4a	1.385	1.399	1.399	1.404	1.402
C4a-C11a	1.402	1.414	1.411	1.415	1.416
C11a-C11	1.465	1.465	1.464	1.465	1.463
C9a-C10	1.465	1.465	1.480	1.469	1.463
C10-C11	1.322	1.347	1.353	1.345	1.348
C4a-N5	1.409	1.416	1.420	1.415	1.427
Bindungswinkel (°)					
C1-C2-C3	118.8	119.0	119.4	119.2	119.1
C2-C3-C4	120.0	119.8	119.6	119.9	119.9
C3-C4-C4a	121.3	121.3	121.1	121.1	121.3
C4-C4a-C11a	119.8	119.5	120.0	119.5	119.1
C4a-C11a-C1	117.2	118.1	117.7	118.2	118.5
C11a-C1-C2	122.8	122.3	122.2	122.0	122.0
C4-C4a-N5	118.6	118.5	119.3	118.4	120.6
C1-C11a-C11	119.6	118.4	118.8	118.1	118.3
C4a-C11a-C11	123.1	123.5	123.4	123.6	123.1
C11a-C11-C10	129.2	129.0	128.2	128.9	127.8
C11a-C4a-N5	121.4	121.8	120.5	121.9	120.2
C4a-N5-C5a	123.4	124.4	121.3	126.8	118.8
Diederwinkel (°)					
C3-C4-C4a-N5	-173.6	-174.2	-174.9	-176.2	-174.3
C4-C4a-N5-C5a	-126.7	-129.4	-124.3	-133.5	-120.0
C1-C11a-C11-C10	157.2	157.2	153.1	158.7	151.7
C4-C4a-C11a-C11	-179.5	-179.2	-177.2	-176.4	-179.5
C11a-C4a-N5-C5a		55.6	59.7	50.0	64.4
C11-C11a-C4a-N5		4.23	1.3	0.2	4.9
C11a-C11-C10-C9a		0.0	-1.0	-2.6	0.0

<sup>a</sup> (REBOUL, 1980)

Die Derivate **2** bis **4** sind strukturell dem Iminostilben sehr ähnlich. Wie die Stammverbindung zeigen alle Verbindungen die charakteristische Bootkonformation des Siebenringes. Auch die berechneten Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich kaum von denen im Iminostilben. Durch die zusätzlichen Substituenten in der 10-Position von **2** und **3** sind die Bindungslängen von C11a-C11 und C9a-C10 im Gegensatz zu **1** und **4** ungleich lang. Weitere Abweichungen findet man beim Diederwinkel C11a-C11-C10-C9a. Durch die größeren Substituenten ist die olefinische Brücke bei **2** und **3** etwas verdreht, während sie bei **1** und **4** planar ist. Der Faltungswinkel der beiden Benzoringe beträgt  $137.9^\circ$  (**2**),  $145.6^\circ$  (**3**) sowie  $135.9^\circ$  (**4**). Der Azepinstickstoff ist in allen Verbindungen pyramidal. Die Winkelsumme beträgt  $342^\circ$  (**2**),  $353^\circ$  (**3**) sowie  $352^\circ$  (**4**).



**Abbildung 5-22:** Nummerierungsschemata (links) und geometrieoptimierte Molekülstrukturen (rechts) von **8** (oben), **9** (mitte) und **10** (unten)

Weiterhin wurden die *N*-Cyano-Verbindung **8** und die *N*-acylierten Verbindungen **9** bis **10** sowie **19** bis **21** berechnet (s. Abbn. 5-22, 5-23, Tabn. 5-18, 5-19). Zum Vergleich werden die

experimentellen Daten von **10** (HARDING, 1981) und **21** (REBOUL, 1981) und die mit B3LYP/6-31G\* berechneten Werte von Iminostilben **1** mit angegeben.

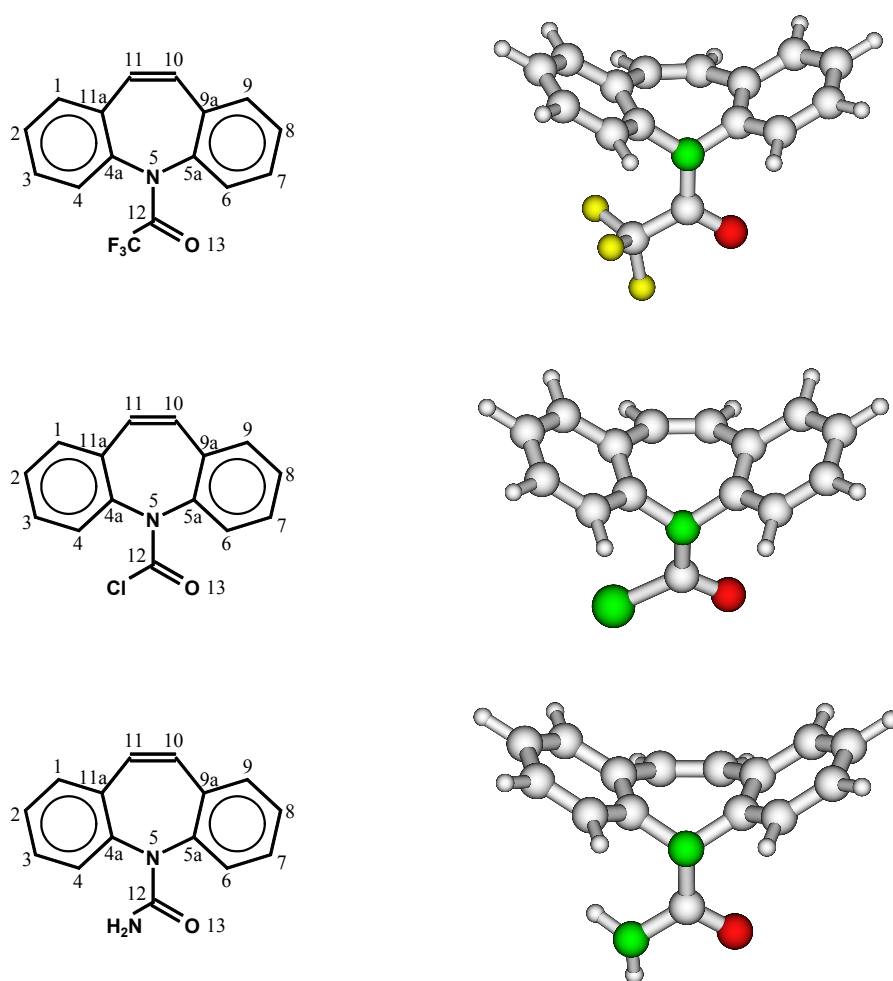
**Tabelle 5-18:** Vergleich von berechneten Geometrieparametern von **8** bis **10** mit den berechneten Werten für Iminostilben **1** und den experimentellen Werten für N-Acetyl-Iminostilben **10**

	<b>1</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
Methode/ Bindungslängen (Å)	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*	Exp. <sup>a</sup>	B3LYP/ 6-31G*
C1-C2	1.394	1.391	1.390		1.390
C2-C3	1.393	1.396	1.397		1.398
C3-C4	1.395	1.394	1.393		1.392
C4-C4a	1.399	1.396	1.396		1.396
C4a-C11a	1.414	1.409	1.410	1.42	1.410
C11a-C11	1.465	1.463	1.462	1.48	1.462
C10-C11	1.347	1.349	1.351	1.37	1.352
C4a-N5	1.416	1.443	1.434	1.47	1.434
N5-C12		1.342	1.385		1.397
Bindungswinkel (°)					
C1-C2-C3	119.0	119.7	119.8		119.8
C2-C3-C4	119.8	119.8	119.9		119.8
C3-C4-C4a	121.3	120.3	120.3		120.3
C4-C4a-C11a	119.5	121.0	120.7		120.7
C4a-C11a-C1	118.1	117.5	117.8		117.9
C11a-C1-C2	122.3	121.8	121.5		121.4
C4-C4a-N5	118.5	119.5	119.4		119.9
C1-C11a-C11	118.4	118.8	118.7		118.9
C4a-C11a-C11	123.5	123.7	123.5	125	123.1
C11a-C11-C10	129.0	128.3	128.4	126	128.1
C11a-C4a-N5	121.8	119.4	119.8	117	119.3
C4a-N5-C5a	124.4	120.7	119.8	118	117.3
Diederwinkel (°)					
C3-C4-C4a-N5	-174.2	-175.6	-176.3		-176.5
C4-C4a-N5-C5a	-129.4	-120.4	-119.6		-116.6
C1-C11a-C11-C10	157.2	151.8	151.2		149.8
C4-C4a-C11a-C11	-179.2	-178.9	-178.3		-177.9
C11a-C4a-N5-C5a	55.6	62.9	63.2		66.1
C11-C11a-C4a-N5	4.23	4.4	4.6		4.7
C11a-C11-C10-C9a	0.0	0.0	-0.2		-1.0

<sup>a</sup> (HARDING, 1981)

Die experimentellen Daten für **10** sind nicht besonders aussagekräftig, da viele Geometrieparameter nicht explizit angegeben wurden. Der R-Wert der Kristallstrukturanalyse, mit dem die Übereinstimmung des postulierten Strukturmodells im Vergleich zur realen Struktur angegeben wird, liegt lediglich bei 0.086. Bessere Ergebnisse lieferte die Strukturanalyse von Carbamazepin **21** mit einem R-Wert von 0.035.

Im Vergleich zu den experimentellen Daten sind auch hier, wie schon im Falle des Iminostilbens, die berechneten Bindungslängen etwas größer als die in der Kristallstruktur gefundenen. Insgesamt wird die Struktur von **21** mit der Methode RHF/6-31G\* etwas besser beschrieben als mit der Methode B3LYP/6-31G\* (vgl. Tab. 5-19).



**Abbildung 5-23:** Nummerierungsschemata (links) und geometrieoptimierte Molekülstrukturen (rechts) von **19** (oben), **20** (mitte) und **21** (unten)

Aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters der Amidbindung ist der Azepinstickstoff der *N*-acylierten Verbindungen nicht mehr pyramidal, sondern trigonal planar. Die Winkelsumme am Stickstoffatom beträgt für die Verbindungen **9**, **10** und **19** bis **21**, bedingt durch

die  $sp^2$ -Hybridisierung des Stickstoffs, in allen Fällen  $360^\circ$ . Lediglich bei **8** findet man einen etwas kleineren Wert mit einer Winkelsumme von  $356^\circ$ . Das Acylkohlenstoffatom C12 liegt mit C4a, C5a und N5 in einer Ebene.

**Tabelle 5-19:** Vergleich von berechneten Geometrieparametern von **19** bis **21** mit den experimentellen Werten für Carbamazepin **21**

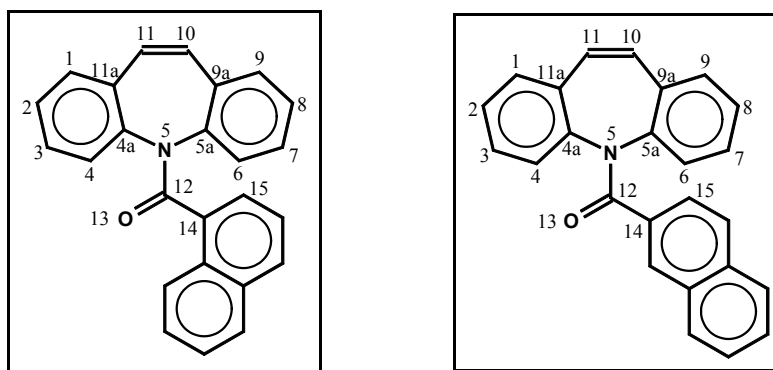
	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>21</b>	<b>21</b>
Methode/ Bindungslängen (Å)	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*	Exp. <sup>a</sup>	RHF/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*
C1-C2	1.390	1.390	1.374	1.380	1.391
C2-C3	1.398	1.398	1.381	1.388	1.398
C3-C4	1.393	1.392	1.378	1.382	1.393
C4-C4a	1.395	1.395	1.383	1.390	1.400
C4a-C11a	1.409	1.409	1.398	1.395	1.413
C11a-C11	1.462	1.462	1.460	1.473	1.462
C10-C11	1.352	1.353	1.330	1.330	1.352
C4a-N5	1.440	1.441	1.437	1.425	1.431
N5-C12	1.377	1.371	1.380	1.380	1.401
Bindungswinkel (°)					
C1-C2-C3	120.0	120.0	119.8	119.9	119.8
C2-C3-C4	119.8	119.8	120.1	119.7	119.7
C3-C4-C4a	120.0	120.0	120.4	120.5	120.6
C4-C4a-C11a	121.2	121.3	120.9	120.4	120.3
C4a-C11a-C1	123.0	117.5	117.3	118.3	117.9
C11a-C1-C2	121.3	121.3	121.6	121.2	121.5
C4-C4a-N5	119.9	119.8	120.4	119.8	119.7
C1-C11a-C11	119.3	119.4	119.2	119.4	119.2
C4a-C11a-C11	123.0	123.1	123.5	122.3	122.8
C11a-C11-C10	127.6	127.7	128.0	126.8	127.4
C11a-C4a-N5	118.9	118.9	118.7	119.8	119.9
C4a-N5-C5a	116.5	116.9	116.8	117.3	118.2
Diederwinkel (°)					
C3-C4-C4a-N5	-176.4	-176.5	-180.0	-177.5	-175.7
C4-C4a-N5-C5a	-114.3	-114.5	-114.9	-113.5	-115.4
C1-C11a-C11-C10	148.5	148.8	146.6	146.3	149.1
C4-C4a-C11a-C11	-177.1	-177.0	-178.1	-176.8	-175.8
C11a-C4a-N5-C5a	68.2	67.8		67.2	66.6
C11-C11a-C4a-N5	5.4	5.4		4.0	6.3
C11a-C11-C10-C9a	-0.6	-0.6		-0.5	-0.8

<sup>a</sup> (REBOUL, 1981)

Auch mit dieser im Vergleich zum Iminostilben etwas veränderten Geometrie bleibt die typische Bootkonformation des Azepinringes erhalten. Die Bindungslänge von C4a-N5 (analog C5a-N5) ist bei den *N*-acylierten Dibenzazepinen größer als beim Iminostilben. Das zeigt sich sowohl in den Rechnungen als auch beim Vergleich der experimentellen Werte (1.409 für **1**, 1.437 für **21**). Der Bindungswinkel C4a-N5-C5a liegt bei den *N*-acylierten Verbindungen typischerweise im Bereich von 116-118° und ist damit etwas kleiner als beim Iminostilben (ca. 124°). Bedingt durch die größere Raumbeanspruchung der unterschiedlichen Reste der Acylgruppen findet man für den Winkel C5a-N5-C12 kleinere Werte als für den Winkel C4a-N5-C12 (vgl. Nummerierungsschemata). So ist der Winkel C5a-N5-C12 bei *N*-Acetyl-Iminostilben **10** gleich 118.9°, der Winkel C4a-N5-C12 beträgt 123.6°. Im Falle des *N*-Formyl-Iminostilbens **9** ergab sich dagegen für alle drei Winkel ein Wert von ca. 120°.

Der Faltungswinkel der beiden Benzoringe beträgt 135.5° (**8**), 134.3° (**9**), 130.2° (**10**), 123.5° (**19**), 128.5° (**20**) und 126.7° (**21**). Für Carbamazepin **21** wurde von *Reboul* et al. (REBOUL, 1981) ein Wert von 126.6° angegeben. Diese im Vergleich zum Iminostilben kleineren Werte sind auf die Platzbeanspruchung sowie die Struktur der *N*-Acylgruppen zurückzuführen.

### 5.3.2 Strukturen der *N*-Naphthoyl-Dibenzazepine **17** und **18**



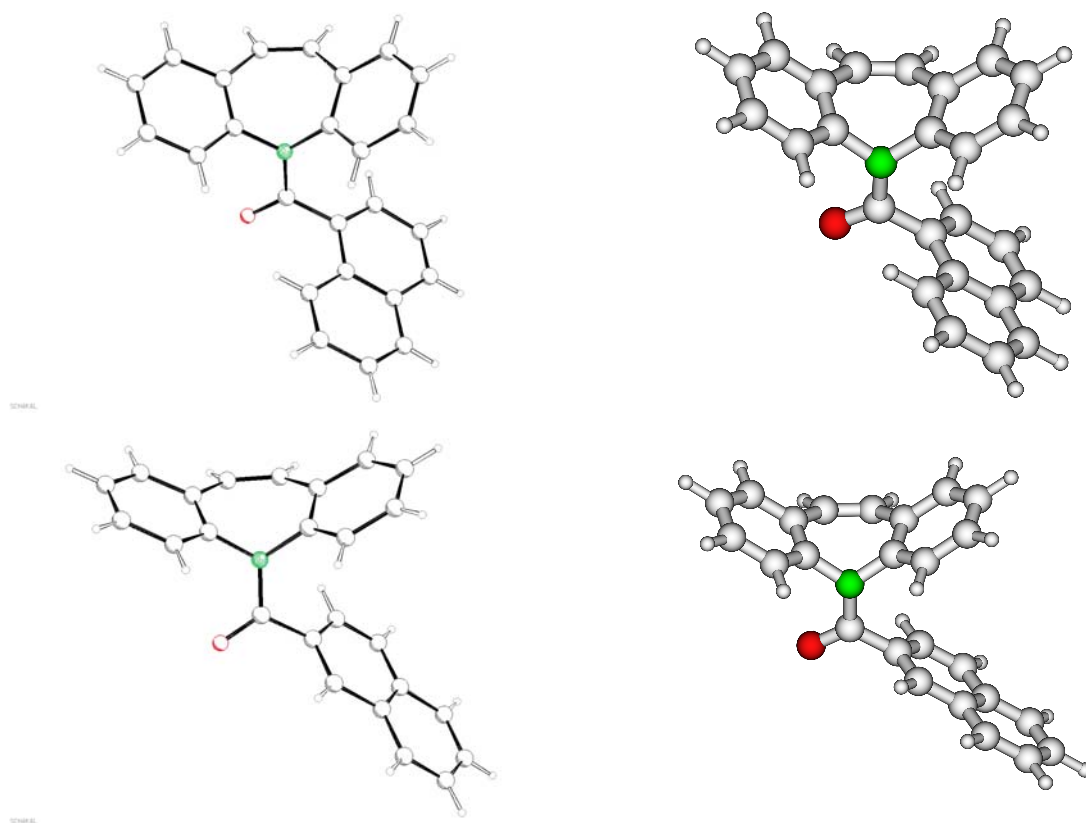
**Schema 5-14:** Nummerierungsschemata von *N*-(1-Naphthoyl)-Iminostilben **17** (links) und *N*-(2-Naphthoyl)-Iminostilben **18** (rechts)

Die Strukturen der beiden isomeren *N*-Naphthoyl-Verbindungen **17** und **18** konnten durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die Abbildung 5-24 zeigt die Röntgenstrukturen im Vergleich zu den berechneten Strukturen (B3LYP/6-31G\*).

In Tab. 5-20 sind wichtige Geometrieparameter zusammengefasst. Wie aus Abb. 5-24 und Tab. 5-20 hervorgeht, wird in den Rechnungen die experimentell gefundene Struktur richtig wiedergegeben. Die Bindungslängen sind bei den berechneten Strukturen im Vergleich zur

Kristallstruktur wiederum etwas zu lang. Größere Abweichungen findet man beim Vergleich der Diederwinkel. Die Position des Naphthoylrestes in Bezug zum Dibenzazepingerüst weicht in den Rechnungen zum Teil erheblich von der Kristallstruktur ab. Das wird besonders deutlich beim Vergleich der Diederwinkel N5-C12-C14-C15. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die C12-C14-Bindung frei drehbar ist, wodurch die Position des Naphthoylrestes in gewissen Grenzen variabel ist. Aufgrund seiner Größe ist anzunehmen, dass der Naphthoylrest im Kristall eine Position einnimmt, die eine optimale Anordnung der Moleküle im Gitter ermöglicht, dabei aber nicht unbedingt der energetisch günstigsten Anordnung entspricht, wie sie als Ergebnis der Rechnung im Vakuum erhalten wird.

Wie bei allen bisher beschriebenen Strukturen liegt auch bei den *N*-Naphthoyl-Verbindungen die charakteristische Bootkonformation des Azepinringes vor. Der Azepinstickstoff ist planar mit einer Winkelsumme von  $360^\circ$  für **17** und **18** (aus der Kristallstruktur).



**Abbildung 5-24:** Röntgenstrukturen (SCHAKAL-Darstellungen, links) und geometrioptimierte Molekülstrukturen (B3LYP/6-31G\*, rechts) der zwei isomeren *N*-Naphthoyl-Iminostilbene **17** (oben) **18** (unten)



**Tabelle 5-20:** Vergleich der Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse von **17** ( $R1 = 0.0651$ ,  $wR2 = 0.1313$ ) und **18** ( $R1 = 0.0576$ ,  $wR2 = 0.1410$ ) mit den berechneten Geometrieparametern

	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>18</b>
Methode/ Bindungslängen (Å)	B3LYP/ 6-31G*	Exp.	B3LYP/ 6-31G*	Exp.
C1-C2	1.389	1.371	1.390	1.372
C2-C3	1.397	1.383	1.398	1.374
C3-C4	1.392	1.386	1.393	1.380
C4-C4a	1.396	1.391	1.394	1.388
C4a-C11a	1.410	1.387	1.411	1.386
C11a-C11	1.462	1.452	1.462	1.464
C10-C11	1.352	1.343	1.354	1.338
C4a-N5	1.437	1.448	1.439	1.441
N5-C12	1.396	1.374	1.402	1.371
Bindungswinkel (°)				
C1-C2-C3	119.8	120.1	120.0	120.8
C2-C3-C4	119.9	119.9	119.7	119.1
C3-C4-C4a	120.3	119.7	120.2	120.8
C4-C4a-C11a	120.6	121.4	120.9	120.8
C4a-C11a-C1	117.9	117.4	117.8	117.4
C11a-C1-C2	121.4	121.5	121.3	121.0
C4-C4a-N5	120.5	118.4	119.9	120.4
C1-C11a-C11	118.8	119.6	119.5	119.6
C4a-C11a-C11	123.2	123.0	122.8	123.0
C11a-C11-C10	127.6	126.1	127.7	127.1
C11a-C4a-N5	118.9	120.1	119.1	118.8
C4a-N5-C5a	116.8	115.9	114.1	117.0
Diederwinkel (°)				
C3-C4-C4a-N5	-176.3	-179.6	-176.8	-175.1
C4-C4a-N5-C5a	-114.3	-115.0	-113.7	-113.8
C1-C11a-C11-C10	147.6	145.7	148.7	147.7
C4-C4a-C11a-C11	-176.1	-179.1	-177.8	-176.7
C11a-C4a-N5-C5a	67.9	65.3	68.8	69.3
C11-C11a-C4a-N5	6.2	1.2	4.7	6.4
C11a-C11-C10-C9a	-0.8	-0.1	-2.2	-1.9
C4a-N5-C12-C14	168.8	173.2	172.8	168.0
N5-C12-C14-C15	-55.8	-74.1	-47.0	-54.3

Bei den untersuchten Iminostilben-Verbindungen ist eine weitgehende Übereinstimmung von berechneter und experimentell bestimmter Struktur festzustellen. Ein gemeinsames Strukturelement aller Dibenzazepine ist die Bootkonformation des Azepinringes. Unter-

de ergeben sich zwischen un- und alkylsubstituierten ( $sp^3$ -Hybridisierung am Azepinstickstoff) einerseits und den *N*-acylierten Derivaten ( $sp^2$ -Hybridisierung) andererseits hinsichtlich der Geometrie des Ringstickstoffes und der damit verbundenen Unterschiede in der Molekülflexibilität. Ausgehend von den geometrieoptimierten Strukturen erfolgten weitere Untersuchungen zur elektronischen Situation der Moleküle.

### 5.3.3 Elektronische Struktur

Der Einfluss des Substitutionsmusters auf die elektronische Struktur der Dibenzazepine wurde anhand einer Reihe von unterschiedlich substituierten Derivaten analysiert. Es wurden die geometrieoptimierten Moleküle (B3LYP/6-31G\*) von Iminostilben **1**, 10-Methoxy- (**2**), 10-Br- (**3**), *N*-Methyl-Dibenzazepin **4**, *N*-Cyano-Dibenzazepin **8** sowie der *N*-acylierten Dibenzazepine *N*-Formyl- (**9**), *N*-Acetyl- (**10**), *N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin (**19**) sowie Carbamazepin (**21**) eingesetzt. Ausgewertet wurde die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem tiefsten unbesetzten MO (LUMO). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-21 zusammengestellt.

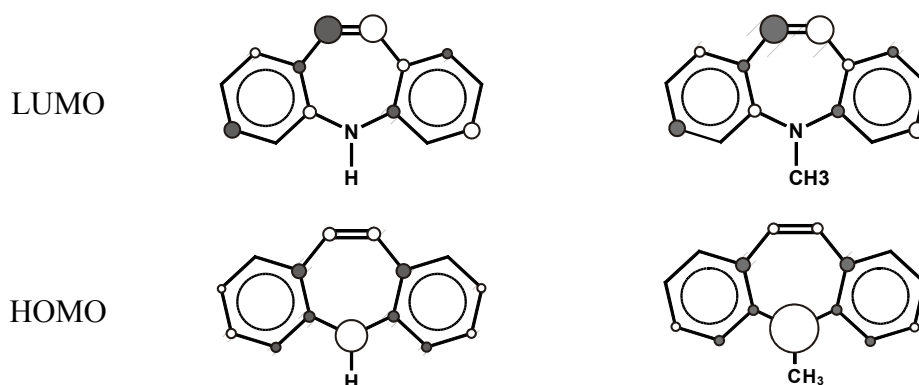
**Tabelle 5-21:** Berechnete MO-Energien und Energiedifferenzen zwischen HOMO und LUMO (B3LYP/6-31G\*) für ausgewählte Verbindungen

Verbindung	Nr.	$E_{\text{HOMO}}$ (a.u.)	$E_{\text{LUMO}}$ (a.u.)	$\Delta(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ (a.u.)	$\Delta(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ (kJ/mol)
Iminostilben	<b>1</b>	-0.18310	-0.04454	0.13856	364.04
10-MeO-Iminostilben	<b>2</b>	-0.18100	-0.03202	0.14898	391.42
10-Br-Iminostilben	<b>3</b>	-0.19015	-0.05560	0.13455	353.49
<i>N</i> -Methyl-Iminostilben	<b>4</b>	-0.18574	-0.03947	0.14627	384.31
<i>N</i> -Cyano-Iminostilben	<b>8</b>	-0.21541	-0.06093	0.15448	405.87
<i>N</i> -Formyl-Iminostilben	<b>9</b>	-0.21485	-0.05416	0.16069	422.16
<i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>10</b>	-0.21498	-0.05027	0.16471	432.75
<i>N</i> -Trifluoracetyl-	<b>19</b>	-0.22412	-0.05606	0.16806	441.54
Carbamazepin	<b>21</b>	-0.21222	-0.04942	0.1628	427.72

Man findet einen ausgeprägten Einfluss der Substituenten auf  $\Delta(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ . Unter dem Einfluss der elektronenziehenden Acyl-Substituenten am Stickstoff kommt es zu einer deutlichen Absenkung des HOMO-Niveaus von **8** bis **10**, **19** und **21** im Vergleich zu den un- bzw. methylsubstituierten Derivaten **1** bis **4** (s. Tab. 5-21). Bei den LUMO-Energien ist der Einfluss der Substituenten schwächer ausgeprägt. Man beobachtet auch hier eine geringfügige energetische Absenkung der LUMO-Energien der *N*-acylierten Verbindungen gegenüber Imi-

nostilben. Dadurch sind bei den Verbindungen **1** bis **4** die Energiedifferenzen zwischen HOMO und LUMO insgesamt geringer als bei den *N*-acylierten Derivaten **10**, **19** und **21**. *N*-Cyano-Iminostilben **8** und *N*-Formyl-Iminostilben **9** nehmen diesbezüglich eine Zwischenstellung ein. Die Ergebnisse der Berechnungen bestätigen den bereits aus den UV/VIS-Untersuchungen (s. 5.2.3; S. 61) bekannten Trend. Gemäß der geringeren HOMO-LUMO-Energiedifferenz zeigen die Verbindungen **1** bis **4** eine langwellige  $S_0$ - $S_1$ -Absorptionsbande, die bei Verbindung **8** noch als Schulter erkennbar ist, während die *N*-acylierten Derivate entsprechend kurzwelliger absorbieren.

Weiterhin wurde der Einfluss von Substituenten auf die MO-Koeffizienten von HOMO und LUMO untersucht. Die Ergebnisse der qualitativen MO-Analysen sind in den Abbn. 5-25 und 5-26 sowie in den Tabn. 5-22 und 5-23 zusammengefasst. Zur besseren Darstellung sind die Moleküle planar abgebildet, obwohl die mit B3LYP/6-31G\* optimierte Molekülstruktur für die Berechnungen zugrunde gelegt wurde.



**Abbildung 5-25:** Orbitalvisualisierungen für das HOMO und LUMO von Iminostilben **1** (links) und *N*-Methyl-Iminostilben **4** (rechts)

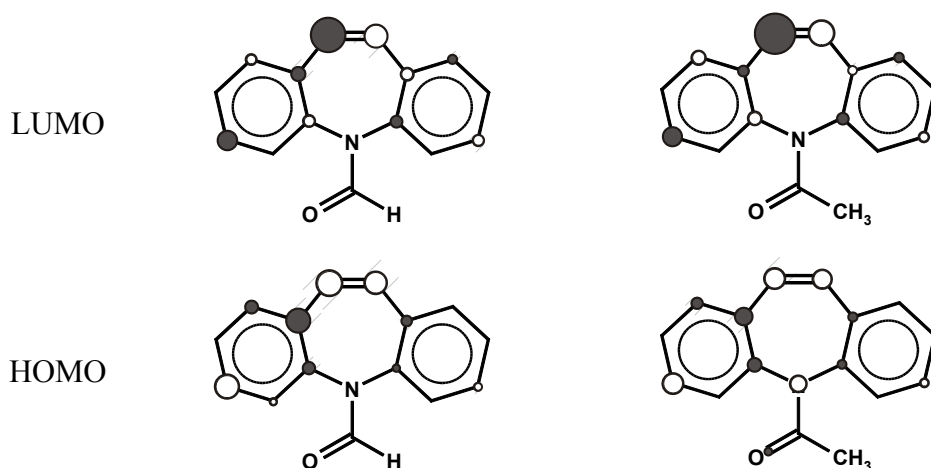
Die tiefsten unbesetzten Orbitale der untersuchten Iminostilben-Derivate sind, unabhängig von Art und Anordnung der Substituenten, größtenteils gleich. Am Azepinstickstoff bzw. an den Substituenten des Stickstoffs sind die MO-Koeffizienten im LUMO in allen untersuchten Verbindungen nahezu Null bzw. gleich Null. Die größten Beiträge zum LUMO liefern  $\pi$ -Orbitale der Ethylenbrücke sowie der Benzoreste. Die LUMO sind durch einen antibindenden  $\pi$ -Charakter des Stilbenfragmentes charakterisiert und sind weitgehend identisch mit dem tiefsten unbesetzten MO des *cis*-Stilbens (MOLINA, 1999).

Bei den höchsten besetzten MO (HOMO) sind deutliche Unterschiede in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster nachweisbar. Auch hier sind mehrere Atomorbitale am MO beteiligt. Allerdings liefert bei **1**, **4** sowie teilweise bei **8** der Azepinstickstoff den größten Beitrag zum

HOMO. Im klassischen Bild handelt es sich hierbei um das freie Elektronenpaar am Stickstoff. Dagegen ist bei den *N*-acylierten Verbindungen der Stickstoff in der Amidbindung  $sp^2$ -hybridisiert, so dass kein freies Elektronenpaar mehr zur Verfügung steht. Demzufolge sind die Beiträge des Stickstoffatoms zu den HOMO der acylierten Verbindungen in Abhängigkeit vom Elektronenzug der Acylsubstituenten deutlich geringer (s. Tab. 5-23).

**Tabelle 5-22:** Normierte Betragsquadrate der MO-Koeffizienten von HOMO und LUMO (B3LYP/6-31G\*) für die Verbindungen **1**, **4** und **8**

Nr./ Atom	<b>1</b> HOMO	<b>1</b> LUMO	<b>4</b> HOMO	<b>4</b> LUMO	<b>8</b> HOMO	<b>8</b> LUMO
C1	0.010	0.057	0.014	0.060	0.026	0.062
C2	0.050	0.024	0.034	0.023	0.035	0.024
C3	0.055	0.096	0.052	0.095	0.084	0.097
C4	0.058	0.011	0.058	0.015	0.028	0.009
C4a	0.066	0.076	0.059	0.073	0.086	0.082
N5	<b>0.192</b>	<b>0.000</b>	<b>0.296</b>	<b>0.000</b>	<b>0.094</b>	<b>0.000</b>
C5a	0.066	0.076	0.059	0.073	0.086	0.082
C6	0.058	0.011	0.058	0.015	0.028	0.009
C7	0.055	0.096	0.052	0.095	0.084	0.097
C8	0.050	0.024	0.034	0.023	0.035	0.024
C9	0.010	0.057	0.014	0.060	0.026	0.062
C9a	0.086	0.074	0.085	0.068	0.083	0.073
C10	<b>0.078</b>	<b>0.161</b>	<b>0.064</b>	<b>0.165</b>	<b>0.091</b>	<b>0.149</b>
C11	<b>0.078</b>	<b>0.161</b>	<b>0.064</b>	<b>0.165</b>	<b>0.091</b>	<b>0.149</b>
C11a	0.086	0.074	0.085	0.068	0.083	0.073



**Abbildung 5-26:** Orbitalvisualisierungen für das HOMO und LUMO von *N*-Formyl-Iminostilben **9** (links) und *N*-Acetyl-Iminostilben **10** (rechts)

**Tabelle 5-23:** Normierte Betragsquadrate der MO-Koeffizienten von HOMO und LUMO (B3LYP/6-31G\*) für die Verbindungen **9**, **10**, **19** und **21**

Nr./ Atom	<b>9</b> HOMO	<b>9</b> LUMO	<b>10</b> HOMO	<b>10</b> LUMO	<b>19</b> HOMO	<b>19</b> LUMO	<b>21</b> HOMO	<b>21</b> LUMO
C1	0.072	0.061	0.063	0.080	0.059	0.061	0.024	0.052
C2	0.020	0.024	0.020	0.018	0.008	0.015	0.008	0.023
C3	0.136	0.109	0.117	0.107	0.085	0.064	0.047	0.059
C4	0.041	0.025	0.022	0.018	0.029	0.014	0.024	0.012
C4a	0.069	0.067	0.077	0.077	0.050	0.068	0.052	0.071
N5	<b>0.030</b>	<b>0.002</b>	<b>0.094</b>	<b>0.001</b>	<b>0.014</b>	<b>0.002</b>	<b>0.137</b>	<b>0.001</b>
C5a	0.041	0.066	0.049	0.065	0.065	0.069	0.083	0.079
C6	0.027	0.020	0.022	0.012	0.035	0.013	0.021	0.015
C7	0.045	0.063	0.049	0.058	0.101	0.109	0.111	0.104
C8	0.006	0.029	0.008	0.022	0.009	0.028	0.028	0.018
C9	0.029	0.051	0.029	0.053	0.068	0.068	0.049	0.076
C9a	0.059	0.072	0.051	0.048	0.078	0.078	0.105	0.059
C10	<b>0.127</b>	<b>0.129</b>	<b>0.108</b>	<b>0.144</b>	<b>0.164</b>	<b>0.180</b>	<b>0.104</b>	<b>0.230</b>
C11	<b>0.146</b>	<b>0.193</b>	<b>0.118</b>	<b>0.226</b>	<b>0.136</b>	<b>0.172</b>	<b>0.094</b>	<b>0.140</b>
C11a	0.135	0.079	0.098	0.060	0.062	0.051	0.053	0.049

Das HOMO der acylierten Derivate kann als  $\pi$ -artiges MO des Stilbenteiles angesehen werden. Auch hier ist eine Analogie zum *cis*-Stilben zu sehen, bei dem das HOMO in der Literatur ebenfalls so charakterisiert wird (MOLINA, 1999). Die durch die Acylgruppe bedingte Unsymmetrie des Moleküls äußert sich auch in den unterschiedlich großen MO-Koeffizienten der beiden Molekülhälften (s. Abb. 5-26).

Wie die MO-Analyse zeigt, besteht ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Struktur der Moleküle und ihren elektronischen Eigenschaften. Der Übergang eines Elektrons vom HOMO zum LUMO erfolgt bei den am Stickstoff un- bzw. methylsubstituierten Verbindungen in der Hauptsache aus dem freien Elektronenpaar des Azepinstickstoffes in ein anti-bindendes  $\pi$ -MO des Stilbenfragmentes, welches insbesondere auf der olefinischen Doppelbindung lokalisiert ist. Es handelt sich also um einen  $n\pi^*$ -Übergang. Durch das energetisch hochliegende HOMO ist die Energiedifferenz für die Anregung geringer als bei den acylierten Derivaten. Bei diesen vollzieht sich der HOMO-LUMO Übergang fast ausschließlich im Stilbenteil der Moleküle. Es handelt sich um einen lokal angeregten Zustand der  $\pi$ -Elektronen der Ethylenbrücke und der Benzoreste ( $\pi\pi^*$ -Übergang). Die Natur der langwelligsten Absorptionsbande der *N*-acylierten Derivate zeigt demnach eine weitgehende Übereinstimmung mit der Absorptionsbande von *cis*-Stilben. Aus der MO-Analyse ergibt sich somit ein differenziertes Bild der elektronischen Situation der Dibenzazepine in Abhängigkeit von den Substi-

tuenten am Azepinstickstoff. Die Ergebnisse der Berechnungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen.

Neben den bereits beschriebenen spektroskopischen Unterschieden existieren auch Unterschiede in der Photochemie, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

## 5.4 Photoreaktionen und Charakterisierung der Produkte

Das Ziel dieser Experimente war die Untersuchung der  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition der Dibenazepine in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen. Dazu wurden Bestrahlungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen sowie mit zusätzlich anwesenden Triplettensensibilisatoren bzw. -löschern durchgeführt.

Die Bestrahlungen der Photoedukte erfolgte auf zwei unterschiedlichen Wegen.

**Analytische** Bestrahlungsversuche wurden im kleineren Maßstab durchgeführt. Diese Versuche dienten der Untersuchung von Umgebungsbedingungen auf die Dimerisierungsreaktion. Dazu wurden standardmäßig 10 ml Lösung hergestellt, bestrahlt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Rohproduktspektren wurde danach die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bestimmt. Die Identifizierung der gebildeten Nebenprodukte erfolgte mit GC/MS-Untersuchungen und analytischer Dünnschichtchromatographie anhand der entsprechenden Referenzproben.

Bei **präparativen** Bestrahlungen wurden größere Eduktmengen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie in den analytischen Versuchen eingesetzt. Das Ziel dieser Versuche war die präparative Darstellung sowie die anschließende Isolierung und Charakterisierung der Photoprodukte.

Eingestrahlt wurde mit polychromatischem Licht in die langwelligste Absorptionsbande der jeweiligen Verbindung. Die Angabe der Filterwellenlänge der Langpasskantenfilter in den nachfolgenden Tabellen bezieht sich immer auf den ausgefilterten kurzwelligen Anteil des Quecksilberemissionsspektrums.

### 5.4.1 Direkte Bestrahlungen in Lösung

Zunächst wurde versucht, die Photoedukte bei direkter Anregung in Acetonitril zur Reaktion zu bringen. In Tab. 5-24 sind die Ergebnisse der analytischen Bestrahlungen in konzentrierten Acetonitrillösungen ( $c = 0.1 \text{ mol/l}$ ) zusammengestellt. Nach mehrstündiger Bestrahlung mit Argonspülung und Temperierung der Lösung konnten die Photodimere der *N*-acylierten Verbindungen **9**, **10**, **14** und **16** bis **22** sowie von *N*-Cyano-Iminostilben **8** in unterschiedlichen Ausbeuten erhalten werden. *N*-Acetyl- (**10**), *N*-Propionyl- (**14**) sowie *N*-Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben (**22**) konnten unter diesen Bedingungen fast quantitativ zu den Photodimeren umgesetzt werden. Alle anderen Verbindungen lieferten die Photodimere nur in geringeren Mengen von maximal 10 %. Bei Iminostilben **1**, den un- bzw. alkyl-

substituierten Iminostilbenen **2** bis **7** sowie 10-Br-*N*-Acetyl-Iminostilben **11** erfolgte keine Dimerisierung. Auch verlängerte Reaktionszeiten führten nicht zu den Produkten. Bei **1** und insbesondere bei **2** kam es hauptsächlich zur Zersetzung der Edukte, während bei den *N*-alkylierten Derivaten **4**, **5** und **7** vorwiegend das Edukt zurückerhalten und maximal 8 % Nebenprodukte gefunden wurden.

**Tabelle 5-24:** Rohproduktzusammensetzung nach Bestrahlung in argongesättigtem Acetonitril bei 20°C, Eduktkonzentration  $c = 0.1 \text{ mol/l}$

Verbindung	Nr.	Filter/ $\lambda$ (nm)	Bestrah- lungszeit (min)	Edukt (mol%)	Dimer (mol%)	Neben- produkte (mol%)
Iminostilben	<b>1</b>	< 320	300	71	0	29
10-MeO-Iminostilben	<b>2</b>	< 320	300	38	0	62
10-Br-Iminostilben	<b>3</b>	< 320	300	93	0	7
<i>N</i> -Methyl-Iminostilben	<b>4</b>	< 320	300	92	0	8
10-Br- <i>N</i> -Methyl-Iminostilben	<b>5</b>	< 320	300	95	0	5
<i>N</i> -Benzyl-Iminostilben	<b>7</b>	< 320	300	97	0	3
<i>N</i> -Cyano-Iminostilben	<b>8</b>	< 280	300	89	3	8
<i>N</i> -Formyl-Iminostilben	<b>9</b>	< 320	270	87	< 1	12
<i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>10</b>	< 280	300	< 10	> 80	< 10
10-Br- <i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>11</b>	< 280	330	89	0	11
<i>N</i> -Propionyl-Iminostilben	<b>14</b>	< 280	300	<i>a</i>	> 90	< 10
<i>N</i> -Benzoyl-Iminostilben	<b>16</b>	< 280	300	87	9	4
<i>N</i> -(1-Naphthoyl)-Iminostilben	<b>17</b>	< 280	300	89	1	10
<i>N</i> -(2-Naphthoyl)-Iminostilben	<b>18</b>	< 280	300	94	3	3
<i>N</i> -Trifluoracetyl-Iminostilben	<b>19</b>	< 280	300	75	10	15
<i>N</i> -Chlorcarbonyl-Iminostilben	<b>20</b>	< 280	300	71	2	27
Carbamazepin	<b>21</b>	< 280	270	88	7	5
<i>N</i> -Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben	<b>22</b>	< 320	270	<i>a</i>	> 90	< 10

*a...keine Eduktsignale im Rohproduktspektrum*

Die GC/MS-Analyse der Reaktionsansätze zeigt, dass bei Iminostilben in der Hauptsache Acridin sowie in geringerem Maße 9-Methyl-Acridin und 9-Formyl-Acridin als Nebenprodukte gebildet wurden. Die Acridinbildung wird bereits durch Spuren von Sauerstoff in der Lösung eingeleitet und nimmt bei der Bestrahlung von luftgesättigten Lösungen stark zu. Bei 10-Methoxy-Iminostilben **2** finden sich neben wenig Acridin größere Mengen von Abbauprodukten mit höheren Molmassen, was auf eine Oligomerisierung bzw. Polymerisation hindeutet.



Eine sichere Zuordnung dieser Produkte anhand der Massenspektren bzw. Molmassen gelang nicht. Auch bei den *N*-alkylierten Derivaten **4** und **7** kam es zur Bildung von Acridin und Acridinderivaten, allerdings nur in sehr geringen Mengen. So findet man in der GC/MS-Analyse des Bestrahlungsansatzes von *N*-Methyl-Iminostilben **4** Acridin (1.5 %), 9-Methyl-Acridin (1.5 %), 9-Formyl-Acridin (1 %), geringe Mengen Acridon bzw. *N*-Methyl-Acridon sowie höhermolekulare Produkte. Auch bei *N*-Benzyl-Iminostilben **7** sind neben wenig Acridin im Wesentlichen Produkte mit höheren Molmassen zu finden.

Die *N*-acylierten Derivate lieferten bei den Bestrahlungsversuchen außer den Dimeren ebenfalls Nebenprodukte. Die Umsätze sowie das Verhältnis Photodimer/ Nebenprodukt hängt dabei stark von der Eduktstruktur ab. So findet man bei den Verbindungen mit hohen Dimer- ausbeuten (**10**, **14**, **22**) bei fast quantitativem Umsatz relativ wenig Nebenprodukte. Dagegen erhält man für *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben **20** bei einem Umsatz von ca. 30 % lediglich 2 % Dimer, während der Rest Nebenprodukte sind. Bei **8**, **9**, **11**, **16-18** und **21** sind die Umsätze mit ca. 10 - 15 % gering, wobei im Falle von **9** und **17** wiederum die Nebenprodukte gegenüber den Photodimeren überwiegen. Als Nebenprodukte konnten identifiziert werden: bei *N*-Formyl-Iminostilben **9** Acridin (4.5 %), 9-Methyl-Acridin (3.5 %), 9-Formyl-Acridin (2 %), Acridon (1 %) und höhermolekulare Produkte. Bei Carbamazepin **21** wurde Acridin (< 1 %), 9-Methyl-Acridin (1 %) und 9-Formyl-Acridin (3 %) nachgewiesen. Diese Produkte sowie weitere höhermolekulare Anteile fanden sich auch im Bestrahlungsansatz von *N*-Acetyl-Iminostilben **10**. Bei *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben **20** wurden neben Acridin (2 %), 9-Methyl-Acridin (3 %), 9-Formyl-Acridin (4 %) größere Mengen an teilweise unlöslichem Material mit hohen Molmassen gefunden.

**Tabelle 5-25:** Rohproduktzusammensetzung nach Bestrahlung in argongesättigtem Acetonitril bei 20°C, Eduktkonzentration  $c = 0.01 \text{ mol/l}$

Verbindung	Nr.	Filter/ $\lambda$ (nm)	Bestrah- lungszeit (min)	Edukt (mol%)	Dimer (mol%)	Neben- produkte (mol%)
<i>N</i> -Cyano-Iminostilben	<b>8</b>	< 280	300	36	0	64
<i>N</i> -Formyl-Iminostilben	<b>9</b>	< 280	300	69	Spuren	31
<i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>10</b>	< 280	300	18	54	28
<i>N</i> -Propionyl-Iminostilben	<b>14</b>	< 280	300	35	56	9
<i>N</i> -Benzoyl-Iminostilben	<b>16</b>	< 280	300	91	3	6
<i>N</i> -Benzophenoxycarbonyl-	<b>22</b>	< 280	300	<i>a</i>	> 85	< 15

*a*...keine Eduktsignale im Rohproduktspektrum

Weiterhin wurde versucht, ausgewählte Derivate bei direkter Anregung und einer niedrigeren Konzentration ( $c = 0.01$  mol/l) in Acetonitril zur Reaktion zu bringen. Die Bestrahlungszeit betrug 300 min. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-25 zusammengefasst. Die Dimerausbeuten sind geringer als bei  $c = 0.1$  mol/l. Von *N*-Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben **22** wurde auch unter diesen Bedingungen nahezu quantitativ das Dimer erhalten, bei **10** und **14** stellt es das Hauptprodukt dar. Bei *N*-Cyano- (**8**) und *N*-Formyl-Iminostilben (**9**) überwogen dagegen Nebenreaktionen. Hier konnten nur verschwindend geringe Mengen Dimer im Rohproduktspektrum identifiziert werden. Bei einem geringen Umsatz wurde auch von *N*-Benzoyl-Iminostilben **16** nur sehr wenig Dimer erhalten.

#### 5.4.2 Triplettensensibilisierte Bestrahlungen in Lösung

Neben der direkten Bestrahlung (5.4.1; S. 95) sollte auch die triplettensensibilisierte Bestrahlung untersucht werden. Dafür mussten Sensibilisatoren geeigneter Energie ( $E(T_1) > 54$  kcal/mol (226 kJ/mol)) zur Besetzung des Triplettzustandes der Iminostilbene verwendet werden. Aus den blitzlichtspektroskopischen Untersuchungen (s. 5.2.6; S. 74) war bekannt, dass Aceton dazu in der Lage ist. Deshalb wurden zunächst Bestrahlungsversuche in acetonschen Lösungen bei ständigem Argonstrom und Temperierung der Bestrahlungslösung auf 20°C durchgeführt. Da in diesem Fall das Aceton als Lösungsmittel diente, ist davon auszugehen, dass das eingestrahlte Licht in der Hauptsache von diesem absorbiert wurde. Die Eduktkonzentration betrug  $c = 0.1$  mol/l, die Bestrahlungszeiten lagen zwischen 270 bis 300 min. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-26 zusammengestellt.

Auch in Aceton konnten weder die *N*-alkylierten Verbindungen **4** und **7** noch Iminostilben **1** selbst zur Dimerisierung gebracht werden. Das Gleiche gilt auch für die Verbindung **11**. Photodimere in unterschiedlichen Mengen wurden von *N*-Cyano-Iminostilben **8** sowie von den übrigen untersuchten *N*-acylierten Derivaten erhalten. Im Vergleich zu den Bestrahlungen in Acetonitril, die unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurden (Konzentration, Bestrahlungszeit, Filter), waren sowohl die Umsätze als auch die Dimerausbeuten im triplettensensibilisierten Experiment höher. Der größte Anstieg von Umsatz und Ausbeute wurde bei den Verbindungen **19**, **20** und **21** beobachtet. Insbesondere bei *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben (**19**) und Carbamazepin (**21**) stellen die Photodimere die Hauptprodukte der triplettensensibilisierten Photoreaktion dar. Bei *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben (**20**) ist, wie schon bei der Bestrahlung in Acetonitril, der Anteil an Nebenprodukten relativ hoch. Die mit über 80 % höchsten Dimerausbeuten wurden erneut bei *N*-Acetyl- (**10**), *N*-Propionyl- (**14**) und *N*-

Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben (**22**) erhalten, während bei *N*-Cyano- (**8**), *N*-Formyl- (**9**) und den zwei isomeren *N*-Naphthoyl-Iminostilbenen **17** und **18** die Dimerausbeuten am Geringsten waren.

**Tabelle 5-26:** Rohproduktzusammensetzung nach Bestrahlung in argongesättigtem Aceton bei 20°C, Eduktkonzentration  $c = 0.1 \text{ mol/l}$

Verbindung	Nr.	Filter/ $\lambda$ (nm)	Bestrah- lungszeit (min)	Edukt (mol%)	Dimer (mol%)	Neben- produkte (mol%)
Iminostilben	<b>1</b>	< 280	270	53	0	47
<i>N</i> -Methyl-Iminostilben	<b>4</b>	< 280	300	84	0	16
<i>N</i> -Benzyl-Iminostilben	<b>7</b>	< 280	300	86	0	14
<i>N</i> -Cyano-Iminostilben	<b>8</b>	< 280	300	75	6	19
<i>N</i> -Formyl-Iminostilben	<b>9</b>	< 280	270	69	14	17
<i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>10</b>	< 280	300	< 10	> 80	> 10
10-Br- <i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>11</b>	< 280	360	77	0	23
<i>N</i> -Propionyl-Iminostilben	<b>14</b>	< 280	300	< 15	> 80	< 10
<i>N</i> -Benzoyl-Iminostilben	<b>16</b>	< 280	300	64	25	11
<i>N</i> -(1-Naphthoyl)-Iminostilben	<b>17</b>	< 280	300	82	5	13
<i>N</i> -(2-Naphthoyl)-Iminostilben	<b>18</b>	< 280	300	75	9	16
<i>N</i> -Trifluoracetyl-Iminostilben	<b>19</b>	< 280	300	31	61	8
<i>N</i> -Chlorcarbonyl-Iminostilben	<b>20</b>	< 280	300	47	29	24
Carbamazepin	<b>21</b>	< 280	300	33	59	8
<i>N</i> -Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben	<b>22</b>	< 280	300	<i>a</i>	> 85	< 15

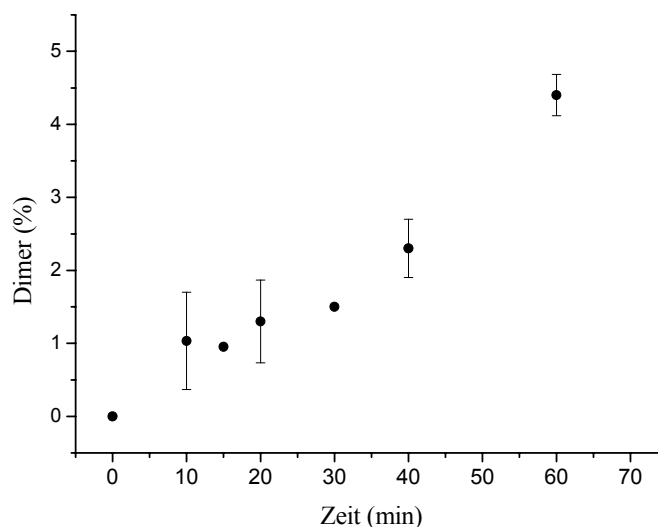
*a...keine Eduktsignale im Rohproduktspektrum*

Weitere Experimente zur triplettensensibilisierten Bestrahlung wurden in Acetonitril mit Benzophenon als Sensibilisator ( $c(BP) = 0.05 \text{ mol/l}$ ) durchgeführt. Die Eduktkonzentration lag bei  $c = 0.01 \text{ mol/l}$ . Durch die Wahl des Kantenfilters ( $\lambda < 320 \text{ nm}$ , außer bei **14**) sowie durch das Konzentrationsverhältnis Edukt/ Sensibilisator (1:5) wurde gewährleistet, dass bei den Experimenten hauptsächlich der im Überschuss anwesende Sensibilisator angeregt wurde. Auch unter diesen Bedingungen war es nicht möglich, *N*-Methyl-Iminostilben **4** zur Dimerisierung zu bringen. Bei der sensibilisierten Bestrahlung in Acetonitril wurden bei *N*-Acetyl- (**10**) und *N*-Propionyl-Iminostilben (**14**) die Photodimere als Hauptprodukte erhalten. Bei **14** verlief die Reaktion wiederum fast quantitativ. Bei **8** und **9** kam es neben einer Zunahme an Dimerausbeute in verstärktem Maße zur Bildung von Nebenprodukten.

**Tabelle 5-27:** Rohproduktzusammensetzung nach benzophenonsensibilisierter Bestrahlung in argongesättigtem Acetonitril bei 20°C, Benzophenonkonzentration  $c = 0.05 \text{ mol/l}$ , Eduktkonzentration  $c = 0.01 \text{ mol/l}$

Verbindung	Nr.	Filter/ $\lambda$ (nm)	Bestrah- lungszeit (min)	Edukt (mol%)	Dimer (mol%)	Neben- produkte (mol%)
<i>N</i> -Methyl-Iminostilben	<b>4</b>	< 320	300	87	0	13
<i>N</i> -Cyano-Iminostilben	<b>8</b>	< 320	300	22	13	65
<i>N</i> -Formyl-Iminostilben	<b>9</b>	< 320	300	23	1	76
<i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>10</b>	< 320	300	< 15	> 60	> 25
<i>N</i> -Propionyl-Iminostilben	<b>14</b>	< 280	300	< 10	> 80	< 10

Die benzophenonsensibilisierte Bestrahlung von *N*-Cyano-Iminostilben **8** in Acetonitril wurde im zeitlichen Verlauf untersucht. Die Edukt- und Sensibilisatorkonzentration betrug jeweils 0.2 mol/l. Die Lösungen wurden mit Argon gespült und auf 20°C temperiert. Es kam ein Langpasskantenfilter mit  $\lambda < 320 \text{ nm}$  zum Einsatz. Während der Reaktion wurden mit einer Eppendorfpipette je 100  $\mu\text{l}$  Proben aus dem Bestrahlungsansatz entnommen, zur Trockne eingedampft und NMR-spektroskopisch untersucht.



**Abbildung 5-27:** Benzophenonsensibilisierte Photodimerisierung (●) von *N*-Cyano-Iminostilben **8** in Acetonitril bei niedrigen Umsätzen; Eduktkonzentration = Benzophenonkonzentration = 0.2 mol/l,  $T = 20^\circ\text{C}$ ; Darstellung des Mittelwertes und der Standardabweichung aus drei Messungen

Wie aus Abb. 5-27 hervorgeht, ist im Verlauf der ersten 60 min der Reaktion die Dimerausbeute nahezu linear von der Bestrahlungsdauer abhängig, wie es bei effizienter Triplettenergieübertragung zu erwarten war. Bei längeren Reaktionszeiten beobachtet man zunehmende Abweichungen von der Linearität.

Unter diesen Bedingungen treten auch bei der Photodimerisierung von *N*-Cyano-Iminostilben **8** kaum Nebenprodukte auf. Man erhält nach 240 min Belichtung das Photodimer als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 82 %.

#### 5.4.3 Weitere Bestrahlungsversuche in Lösung

Zur Untersuchung von Konzentrationseffekten, zum Einfluss des Lösungsmittels sowie von Sensibilisatoren und Triplettlöschern auf die Dimerisierung wurden weitere Experimente mit *N*-Acetyl-Iminostilben **10** durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-28 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse der Bestrahlungen von **10** in Acetonitril mit in die Tabelle aufgenommen (vgl. 5.4.1; S. 95).

**Tabelle 5-28:** Rohproduktzusammensetzung nach Bestrahlung von *N*-Acetyl-Iminostilben **10** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°C

Lösungs- mittel	<i>c</i> (mol/l)	Bedin- gungen	Filter/ $\lambda$ (nm)	Bestrah- lungszeit (min)	Edukt (mol%)	Dimer (mol%)	Neben- produkte (mol%)
Cyclohexan	gesättigt	Argon	< 280	270	24	72	4
Cyclohexan	0.01	Argon	< 280	300	61	34	5
Cyclohexan	0.01, 0.05 BP	Argon	< 335	300	< 10	> 70	< 20
Cyclohexan	0.01, 0.05 1,3- Cyclo- hexadien	Argon	< 280	300	> 90	<i>a</i>	< 10
Cyclohexan	0.01	Luft	< 280	300	76	19	5
Cyclohexan	0.001	Argon	< 280	330	69	21	10
Acetonitril	0.1	Argon	< 280	300	< 10	> 80	< 10
Acetonitril	0.01	Argon	< 280	300	18	54	28
MeOH	0.1	Argon	< 280	300	< 10	> 80	< 10
MeOH	0.01	Argon	< 280	300	< 15	> 50	< 35

*a...keine Produktsignale im Rohproduktspektrum*

Die Konzentrationsabhängigkeit der Dimerisierung von **10** wurde in Acetonitril, Methanol und Cyclohexan untersucht. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in konzentrierten Lösungen (5.4.1) konnte bei der direkten Bestrahlung in Acetonitril bei einer Ausgangskonzentration von  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l keine Dimerisierung mehr beobachtet werden.

NMR-spektroskopisch sind in den Rohproduktspektren neben dem Edukt in der Hauptsache Zersetzungsprodukte zu erkennen. Auch in Methanol beobachtet man bei dieser Konzentration die Zersetzung der Ausgangsstoffe, während in Cyclohexan bei gleicher Ausgangskonzentration die Dimerisierung erfolgt.

Generell findet man in allen drei untersuchten Lösungsmitteln mit abnehmender Ausgangskonzentration eine Zunahme der Nebenprodukte auf Kosten der Ausbeute an Dimer. Dabei werden in Cyclohexan weniger Nebenprodukte gebildet als in Methanol und Acetonitril.

Der Einfluss von Sensibilisatoren und Triplettlöschern auf die Dimerausbeute wurde mit *N*-Acetyl-Iminostilben **10** in Cyclohexan ( $c = 0.01$  mol/l) untersucht. Die Bestrahlungszeit betrug jeweils 300 min. Während man bei der Bestrahlung einer argongesättigten Lösung eine Dimerausbeute von ca. 35 % erreicht, sinkt dieser Wert in Gegenwart von Luftsauerstoff als Triplettlöcher auf ca. 20 % ab. Verwendet man 1,3-Cyclohexadien als Triplettlöcher kann im Rohproduktspektrum kein Dimer mehr nachgewiesen werden. Allerdings ist bei 1,3-Cyclohexadien sowohl mit thermischen als auch mit photochemischen Nebenreaktionen zu rechnen. Setzt man der Bestrahlungslösung Benzophenon als Triplettensensibilisator im fünffachen Überschuss zu, steigt die Dimerausbeute auf ca. 70 % an. Durch die Wahl des Kantenfilters ( $\lambda < 335$  nm) wurde nur der Sensibilisator angeregt.

#### 5.4.4 Feststoffbestrahlungen

Es wurde ebenfalls versucht, die Iminostilbene durch Feststoffbestrahlung zur Reaktion zu bringen. Die Bestrahlungen erfolgten unter Luftzutritt in einem Becherglas, in dem die zu bestrahlende Substanz feinverteilt am Boden vorlag. Die Proben konnten dabei allerdings nicht temperiert werden, so dass lokale Temperatureffekte zu berücksichtigen sind. So kam es mitunter zum Schmelzen der Proben. Nach Beendigung der Bestrahlung wurden die Proben in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Ergebnisse der Experimente sind in Tab. 5-29 zusammengefasst. Mit Ausnahme von Verbindung **16** betrug die Bestrahlungsdauer in allen Fällen 300 min. Von den un- bzw. alkylsubstituierten Verbindungen **1** bis **7**, von 10-Br-*N*-Acetyl-Iminostilben **11** sowie von *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben **20** konnten nach dieser Zeit keine Dimeren erhalten werden. *N*-Cyano-Iminostilben **8** sowie die *N*-acylierten Derivate **9**, **10**, **14** und **16** bis **22** lieferten die Photodimere in unterschiedlichen Ausbeuten. Während die *N*-Aroyl-Verbindungen **16** bis **18** und *N*-Formyl-Iminostilben **9** nur geringe Mengen Produkt lieferten (weniger als 10 %), war

bei *N*-Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben **22** das Dimer das Hauptprodukt. Die Derivate **8**, **14** und **19** lieferten die Dimere in Ausbeuten von über 20 %.

Im Vergleich zu den Bestrahlungen in Lösung (s. 5.4.1 und 5.4.2) entstehen in der Regel bei den Feststoffbestrahlungen etwas weniger Nebenprodukte. Die meisten Nebenprodukte findet man, wie schon in den Lösungsbestrahlungen, bei den Verbindungen **2** und **20**. Die Proben waren nach den Bestrahlungen dunkel gefärbt und lösten sich nicht mehr vollständig in  $\text{CDCl}_3$ , was auf die Bildung von höhermolekularen Verbindungen hindeutet.

**Tabelle 5-29:** Rohproduktzusammensetzung nach Feststoffbestrahlung (untemperiert)

Verbindung	Nr.	Filter/ $\lambda$ (nm)	Bestrah- lungszeit (min)	Edukt (mol%)	Dimer (mol%)	Neben- produkte (mol%)
Iminostilben	<b>1</b>	< 320	300	93	0	7
10-MeO-Iminostilben	<b>2</b>	< 320	300	82	0	18
10-Br-Iminostilben	<b>3</b>	< 280	300	92	0	8
<i>N</i> -Methyl-Iminostilben	<b>4</b>	< 280	300	97	0	3
10-Br- <i>N</i> -Methyl-Iminostilben	<b>5</b>	< 320	300	96	0	4
<i>N</i> -Ethyl-Iminostilben	<b>6</b>	< 320	300	96	0	4
<i>N</i> -Benzyl-Iminostilben	<b>7</b>	< 320	300	95	0	5
<i>N</i> -Cyano-Iminostilben	<b>8</b>	< 280	300	73	22	5
<i>N</i> -Formyl-Iminostilben	<b>9</b>	< 280	300	92	2	6
<i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>10</b>	< 280	300	83	15	2
10-Br- <i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>11</b>	< 280	300	94	0	6
<i>N</i> -Propionyl-Iminostilben	<b>14</b>	< 280	300	38	54	8
<i>N</i> -Benzoyl-Iminostilben	<b>16</b>	< 280	420	89	7	4
<i>N</i> -(1-Naphthoyl)-Iminostilben	<b>17</b>	< 280	300	94	Spuren	6
<i>N</i> -(2-Naphthoyl)-Iminostilben	<b>18</b>	< 280	300	92	3	5
<i>N</i> -Trifluoracetyl-Iminostilben	<b>19</b>	< 280	300	59	39	2
<i>N</i> -Chlorcarbonyl-Iminostilben	<b>20</b>	< 280	300	85	0	15
Carbamazepin	<b>21</b>	< 280	300	83	11	6
<i>N</i> -Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben	<b>22</b>	< 280	300	19	77	4

Weitere Feststoffbestrahlungen mit ausgewählten *N*-Acyl-Derivaten wurden in wässrigen Suspensionen durchgeführt. Die Substanzen wurden vor Beginn der Bestrahlung durch Ultraschallbehandlung möglichst fein verteilt, um eine große Oberfläche herzustellen. Während der Bestrahlungen wurden die Proben auf 20°C temperiert und ein leichter Argonstrom durch die Suspension geleitet.

Wie aus der Tabelle 5-30 hervorgeht, zeigen die Bestrahlungen in wässrigen Suspensionen den gleichen Trend wie die Feststoffbestrahlungen ohne Temperierung. So wurde von **11** wiederum kein Dimer erhalten, von **9** und **16** nur sehr geringe Mengen. *N*-Acetyl- (**10**) und *N*-Propionyl-Iminostilben (**14**) lieferten neben wenig Nebenprodukt die Dimeren in 11 % bzw. 34 %iger Ausbeute. Ein Temperatureffekt auf den Gang der Dimerausbeuten in den Feststoffbestrahlungen kann daher ausgeschlossen werden.

**Tabelle 5-30:** Rohproduktzusammensetzung nach Feststoffbestrahlung in wässriger Suspension bei 20°C

Verbindung	Nr.	Filter/ $\lambda$ (nm)	Bestrah- lungszeit (min)	Edukt (mol%)	Dimer (mol%)	Neben- produkte (mol%)
<i>N</i> -Formyl-Iminostilben	<b>9</b>	< 320	330	97	Spuren	3
<i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>10</b>	< 280	120	86	11	3
10-Br- <i>N</i> -Acetyl-Iminostilben	<b>11</b>	< 280	180	96	0	4
<i>N</i> -Propionyl-Iminostilben	<b>14</b>	< 280	180	64	34	2
<i>N</i> -Benzoyl-Iminostilben	<b>16</b>	< 280	180	98	Spuren	2

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass beträchtliche Unterschiede in der photochemischen Reaktivität in Abhängigkeit von der Struktur der eingesetzten Dibenzazepine bestehen. So konnten von den am Azepinstickstoff un- bzw. alkylsubstituierten Verbindungen **1** bis **7** keine Dimeren erhalten werden. Die akzeptorsubstituierten Verbindungen **8** bis **22** reagieren dagegen in Lösung sowie als Feststoffe in der gewünschten  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition unter Bildung der jeweiligen Photodimeren und weiterer Nebenprodukte. Eine Ausnahme davon stellt die 10-Br-*N*-Acetyl-Verbindung **11** dar, von der kein Photodimer erhalten wurde. Innerhalb der reagierenden Verbindungen bestehen weitere Abstufungen in der Reaktivität. So sind die Dimerausbeuten von *N*-Cyano- (**8**), *N*-Formyl- (**9**), den *N*-Aroyl-Imino-stilbenen **16** bis **18** und *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben **20** in der Regel niedriger als die von *N*-Acetyl- (**10**), *N*-Propionyl- (**14**) und von *N*-Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben (**22**). Insbesondere die letzte Verbindung lieferte bei allen untersuchten Reaktionsbedingungen sehr hohe Ausbeuten an Photodimer. Aufgrund des hier möglichen intramolekularen Triplettenergie-transfers ist anzunehmen, dass die Photodimerisierung über den Triplettzustand verläuft bzw. über den Triplettreaktionsweg besonders effizient ist. Die Dimerisierung in Lösung ist konzentrationsabhängig: mit abnehmender Ausgangskonzentration sinkt die Ausbeute an Dimer signifikant ab, wobei zugleich mehr Nebenprodukte gebildet werden. Auch verlängerte



Reaktionszeiten führen zu einer Zunahme von Nebenprodukten in den Bestrahlungsansätzen. Als Nebenprodukte konnten insbesondere Acridin und Acridinderivate nachgewiesen werden.

#### 5.4.5 Charakterisierung der Photoprodukte

Nachdem in den analytischen Bestrahlungen untersucht wurde, welche Edukte dimerisieren, wurden anschließend von diesen Verbindungen die entsprechenden Photodimere in präparativen Bestrahlungsansätzen synthetisiert, isoliert und charakterisiert. Die Synthese erfolgte standardmäßig in Acetonitril mit Benzophenon als Sensibilisator. Außerdem erfolgten Versuche in Aceton bzw. in Acetonitril ohne Sensibilisator. Die Produkte sind farblose, kristalline, hochschmelzende Verbindungen. Das Photodimer von *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben (**20-D**) zersetzt sich, während die übrigen Dimere unzersetzt bei Temperaturen  $> 300^{\circ}\text{C}$  schmelzen.

Für die Strukturaufklärung der Verbindungen in Lösung wurden NMR-Experimente genutzt, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll. Hier soll insbesondere die Frage beantwortet werden, ob bei der Photodimerisierung nur eines der beiden möglichen Stereoisomere (*syn*- bzw. *anti*-) entsteht und ob das Isomerenverhältnis von den Bestrahlungsbedingungen abhängt.

##### 5.4.5.1 NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der *N*-acylierten Photodimere (**9-D**, **10-D**, **14-D**, **16-D** bis **20-D**, **22-D**) sowie von *N*-Cyano-Iminostilben (**8-D**) wurden in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Das Dimer von Carbamazepin (**21-D**) wurde wegen seiner ungenügenden Löslichkeit in  $\text{CDCl}_3$  statt dessen in Trifluoressigsäure vermessen.

Die Cyclobutanprotonen sind in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren anhand ihrer chemischen Verschiebung von ca. 4 ppm leicht zu erkennen. Das Spektrum des *N*-Cyano-Iminostilben-Dimers **8-D** ist einfach strukturiert. Man findet die Signale der Cyclobutanprotonen als Singulett bei  $\delta = 4.25$  ppm. Für die aromatischen Protonen findet man den typischen Signalsatz eines *ortho*-substituierten Aromaten im Bereich von  $\delta = 7.69$ - $7.01$  ppm (s. Abb. 5-28).

Auch bei den Dimeren der *N*-acylierten Verbindungen findet man die Signale der Cyclobutanprotonen bei einer Verschiebung von ca. 4 ppm. Die Vierringprotonen dieser Verbindungen zeigen allerdings ein charakteristisches Aufspaltungsmuster in den Spektren (s. Abbn. 5-29 und 5-30). Da zunächst nicht klar war, ob bei der Reaktion der *N*-acylierten Derivate ein

Isomerengemisch von *syn*- und *anti*-Dimer entstanden war, oder ob die Aufspaltung in den Spektren durch strukturelle Gegebenheiten im Molekül hervorgerufen wurde, waren hierzu weitere Untersuchungen erforderlich.

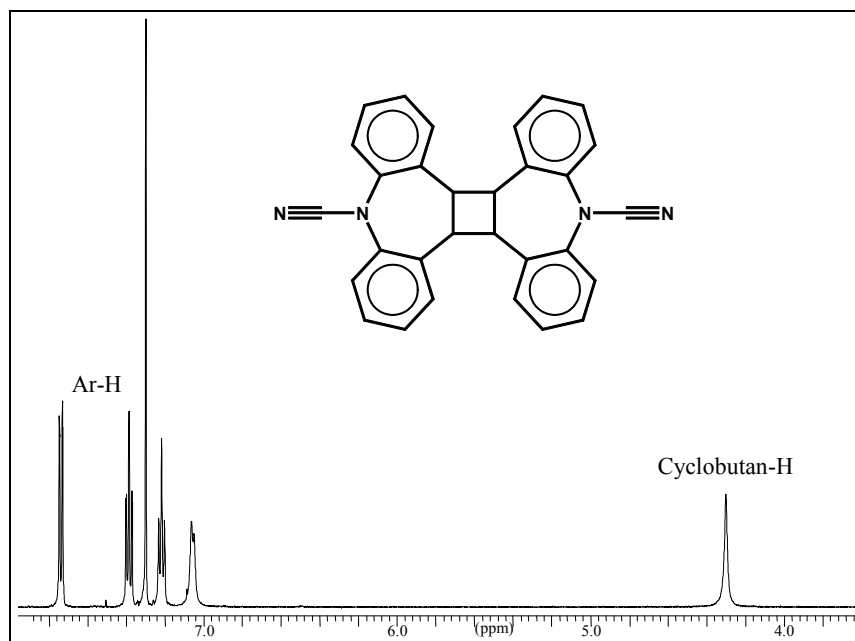


Abbildung 5-28:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8-D** in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)

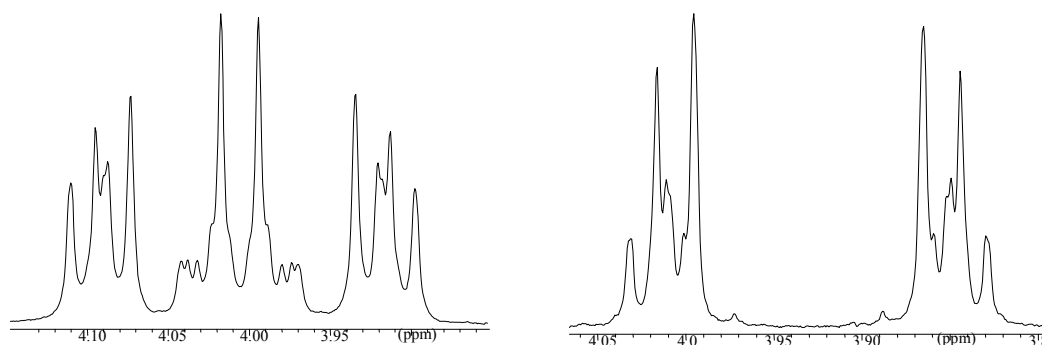


Abbildung 5-29:  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Cyclobutanprotonen von *N*-Acetyl-Iminostilben-Dimer (**10-D**, links) und *N*-Formyl-Iminostilben-Dimer (**9-D**, rechts) in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)

In Abb. 5-30 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10-D** in  $\text{CDCl}_3$  abgebildet. Man erkennt drei charakteristische Absorptionsbereiche. Die  $\text{CH}_3$ -Protonen zeigen Resonanz bei  $\delta = 2.39$  ppm, die Cyclobutanprotonen ( $\text{C10-H}$ ,  $\text{C10'-H}$ ,  $\text{C11-H}$ ,  $\text{C11'-H}$ ) bei  $\delta = 3.89$ -4.11 ppm und die Signale der aromatischen Protonen bei  $\delta = 6.85$ -7.47 ppm. Da alle Signale im Spektrum doppelt erscheinen (auch im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum erscheint der doppelte Signalsatz), müssen in der Lösung zwei NMR-spektroskopisch unterscheidbare Isomere (I und II) vorhanden sein. Aus den

zugehörigen Integralintensitäten erhält man ein Isomerenverhältnis von 2:3. Das Verhältnis ist unabhängig von den konkreten Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Bestrahlung mit bzw. ohne Sensibilisator, Umsatz). Für die Cyclobutanprotonen findet man zwei getrennte Vierspinsysteme vom Typ AA'BB'. Bei **10-D** wird durch das symmetrische Muster bei  $\delta = 3.91$  ppm und  $\delta = 4.09$  ppm ein System gebildet. Das zweite System ist erkennbar durch das symmetrische Muster bei  $\delta = 3.98$  ppm und  $\delta = 4.02$  ppm.

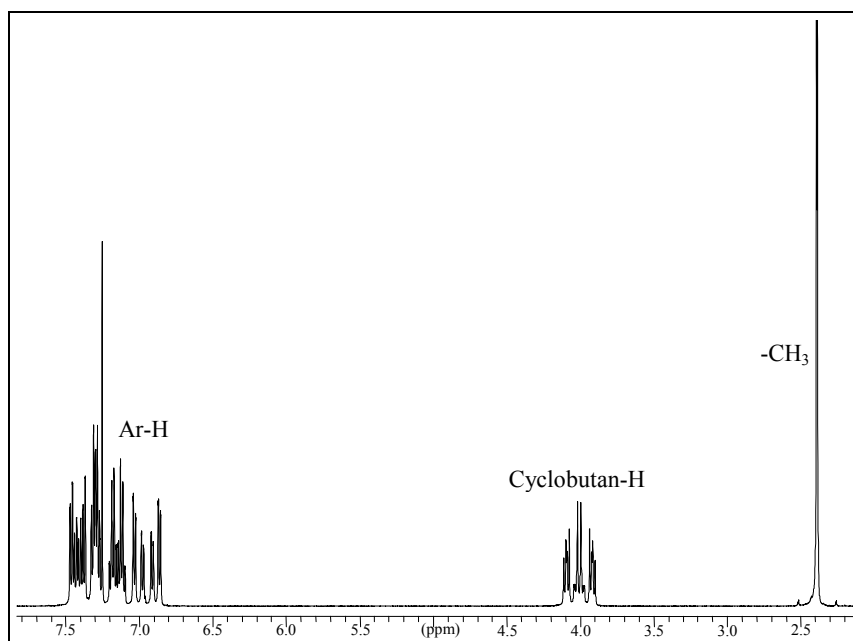
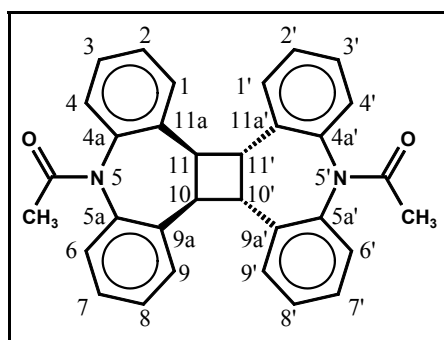


Abbildung 5-30:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **10-D** in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)

Die beiden Muster konnten mit Hilfe der Standardregeln für derartige Spinsysteme vollständig analysiert werden. Dazu wurden jeweils drei Kopplungen zwischen den vier Protonen angenommen. Die vollständige Analyse erfolgte mit dem Programm WINDAISY und lieferte Werte für die Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{HH}}$  und  $^4J_{\text{HH}}$  der Cyclobutanprotonen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5-31 und 5-32 zusammengestellt, die Nummerierung der Atome folgt Schema 5-15.



Schema 5-15: Nummerierungsschema des *N*-Acetyl-Iminostilben-Dimers **10-D**

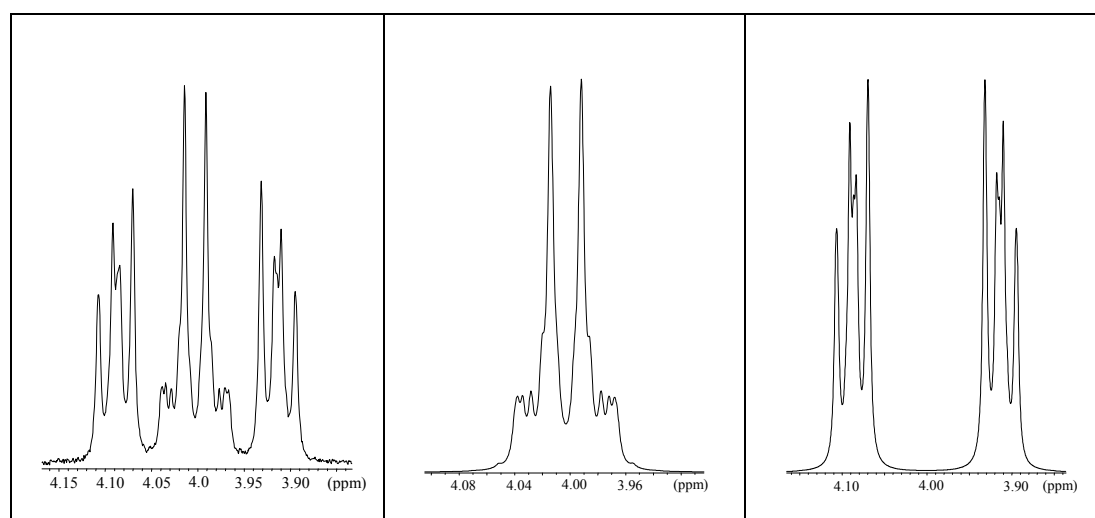
Als Ergebnis der Spektrensimulation erhält man zwei unabhängige AA'BB'-Kopplungsmuster, welche eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Muster zeigen (s. Abb. 5-31). Aufgrund des charakteristischen Aufspaltungsmusters sowie der ermittelten Kopplungskonstanten konnten beide Signalsätze dem *anti*-Isomeren von **10-D** zugeordnet werden. Weder bei *N*-Acetyl-Iminostilben noch bei einem anderen dimerisierbaren Derivat wurde die Bildung des *syn*-Isomers NMR-spektroskopisch festgestellt. Das steht in Übereinstimmung mit Literaturangaben, bei denen ebenfalls die ausschließliche Bildung der *anti*-Isomeren von *N*-Acetyl- bzw. *N*-Bromacetyl-Iminostilben beschrieben wurde (HARDING, 1983; YAMAMOTO, 1986).

**Tabelle 5-31:** Chemische Verschiebungen  $\delta$  (in ppm) der Isomere von **10-D** aus der Spektrensimulation

Isomer	$\delta_{\text{H10}}$	$\delta_{\text{H10'}}$	$\delta_{\text{H11}}$	$\delta_{\text{H11'}}$
I	3.98	3.98	4.02	4.02
II	3.91	4.09	4.09	3.91

**Tabelle 5-32:** Kopplungskonstanten  $J$  (in Hz) der Isomere von **10-D** aus der Spektrensimulation

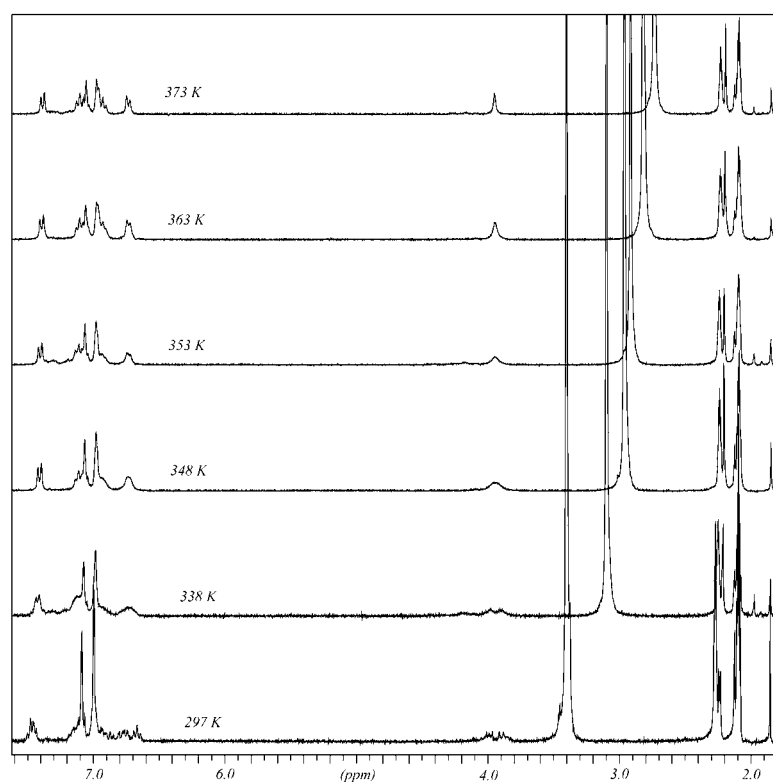
Isomer	$^3J_{10,10'}$	$^3J_{11,11'}$	$^3J_{10,11}$	$^3J_{10',11'}$	$^4J_{10',11}$	$^4J_{10,11'}$
I	7.4	7.4	11.1	11.1	-1.3	-1.3
II	11.2	11.2	7.4	7.4	-1.2	-1.2



**Abbildung 5-31:**  $^1\text{H}$ -NMR Signale der Cyclobutanprotonen des *N*-Acetyl-Iminostilben-Dimers (**10-D**, links) in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz) und Ergebnisse der Spektrensimulation für die unabhängigen AA'BB'-Spinsysteme der beiden Isomeren (mitte und rechts)

Die NMR-Spektren der *N*-acylierten Dimere sind temperaturabhängig. Durch Temperierungsexperimente in D<sub>7</sub>-DMF bzw. Mischungen aus D<sub>8</sub>-Toluol/D<sub>6</sub>-DMSO konnte gezeigt werden, dass die Signale bei höheren Temperaturen koaleszieren und die Spektren oberhalb der Koaleszenztemperatur eine wesentlich einfachere Struktur aufweisen. Diese ist mit dem Spektrum von **8-D** bei Raumtemperatur vergleichbar (vgl. Abb. 5-28 und Abb. 5-32, oben). Für **10-D** findet man anstelle der zwei AA'BB'-Kopplungsmuster für die Cyclobutanprotonen nur noch ein A<sub>4</sub>-Spinsystem mit einem Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3.95$  ppm.

Abbildung 5-32 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10-D** in Abhängigkeit von der Temperatur.



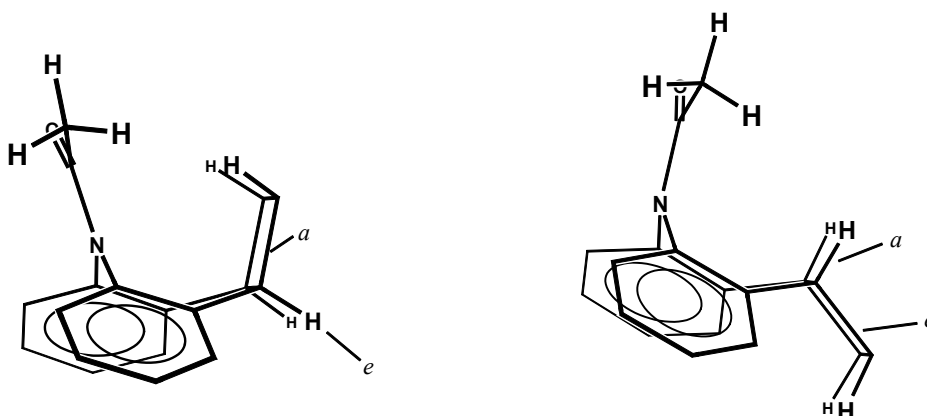
**Abbildung 5-32:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10-D** bei unterschiedlichen Temperaturen in D<sub>8</sub>-Toluol/D<sub>6</sub>-DMSO (300 MHz)

Temperierungsexperimente wurden weiterhin mit den Dimeren von *N*-Propionyl- (**14-D**), *N*-Trifluoracetyl- (**19-D**) und *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben (**20-D**) durchgeführt. Dabei kam es beim *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben-Dimer zur Zersetzung der Probe. Auch bei diesen Derivaten findet man oberhalb der Koaleszenztemperatur ein einfach strukturiertes Spektrum (analog **10-D**); die Signale der Cyclobutanprotonen erscheinen als Singulett. Bei der kinetischen Auswertung der Temperierungsmessungen mit Hilfe einer modifizierten *Eyring* –

Gleichung (s. 4.1.5; S. 41) wurde ein Werte von  $74 \pm 2$  kJ/mol (**10-D**) für die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  erhalten. Es handelt sich dabei um einen einheitlichen Prozess im Molekül. Man erhält die gleichen Werte für  $\Delta G^\ddagger$  auch bei der Analyse der Koaleszenz der aromatischen Protonen sowie der Methylsignale. Für die beiden anderen Verbindungen wurden Werte von  $70 \pm 2$  kJ/mol (**14-D**) und  $72 \pm 2$  kJ/mol (**19-D**) erhalten.

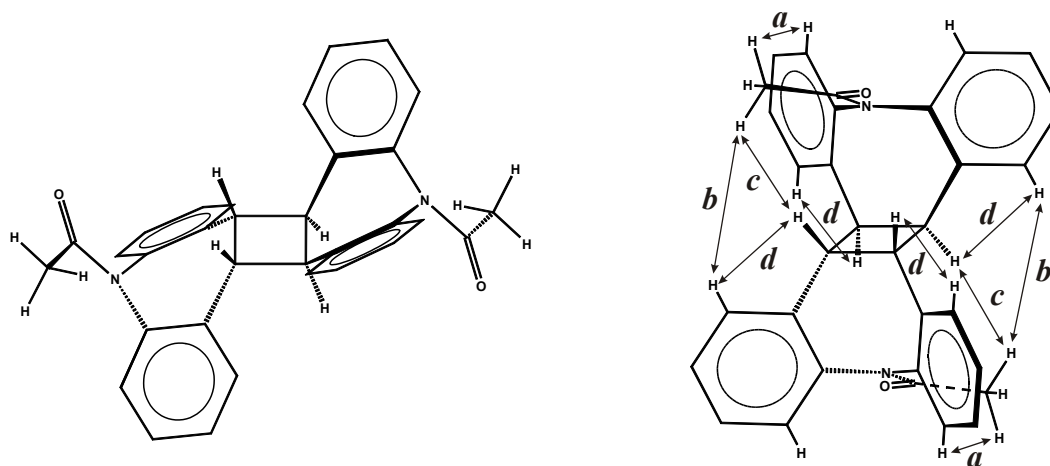
Aufgrund der Temperierungsexperimente kann das Vorhandensein von zwei unterschiedlich konfigurierten Photoadditionsprodukten (*syn*- und *anti*-) ausgeschlossen werden, da oberhalb der Koaleszenztemperatur im Spektrum nur Signale eines einzigen Produktes zu erkennen sind. Es handelt sich statt dessen um die Folge einer eingeschränkten Molekülflexibilität durch den partiellen Doppelbindungscharakter der Amidbindungen der *N*-acylierten Dimere (s. 6.2). Das führt zu NMR-spektroskopisch unterscheidbaren *anti*-konfigurierten Rotameren (*E*- und *Z*-), deren Strukturen in Abb. 5-35 sowie schematisch in Abb. 6-4 dargestellt sind.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie sind ebenfalls Informationen zur Konformation der Dimere zugänglich. Aufgrund der Flexibilität der Siebenringe sind in Lösung mehrere Konformationen denkbar, die beim *anti*-Dimer von *N*-Acetyl-Iminostilben **10-D** näher untersucht wurden. Der Cyclobutanring nimmt dabei entweder eine *bisaxiale* oder eine *bisäquatoriale* Position am Dibenzazepinring ein. In Schema 5-16 sind die beiden möglichen Anordnungen des Vierringes zu sehen. Befindet er sich in *axialer* Position am Azepinring (Schema 5-16, links), so ist die *N*-Acetylgruppe in räumlicher Nähe zu den Cyclobutanprotonen der gegenüberliegenden Dibenzazepinhälfte. Im Falle der *äquatorialen* Anordnung befindet sich die Acetylgruppe in räumlicher Nähe zu den Protonen desselben Azepinringes (Schema 5-16, rechts).



**Schema 5-16:** Mögliche Konformationen einer Dibenzazepineinheit von **10-D** in Lösung; Cyclobutanring in *bisaxialer* Position (**a**) (links) bzw. in *bisäquatorialer* Position (**e**) (rechts). Die zweite Dibenzazepineinheit ist nicht dargestellt.

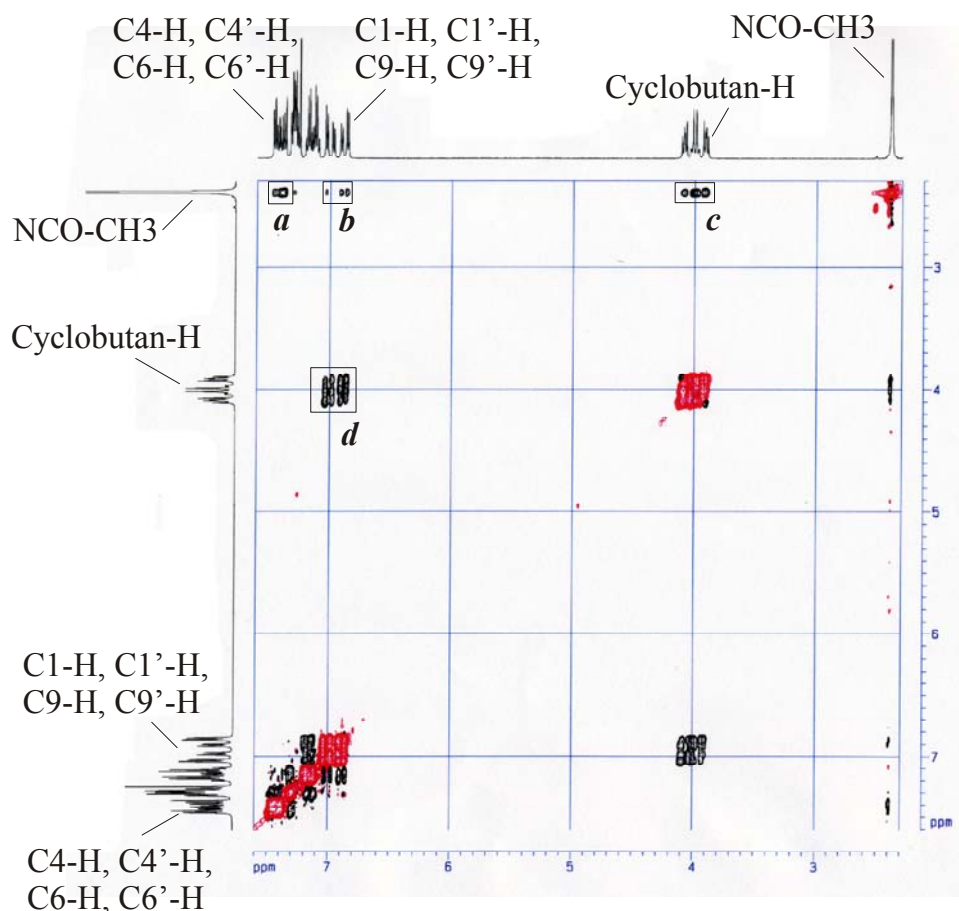
In Abb. 5-33 sind zwei mögliche strukturelle Grenzfälle für das Gesamtmolekül dargestellt: Einerseits eine vollständig „gestreckte“ Anordnung (Abb. 5-33, links), andererseits eine „kompakte“ Anordnung (Abb. 5-33, rechts) analog zur Struktur im Kristall (YAMAMOTO, 1986). Im Falle der „gestreckten“ Struktur befindet sich der Cyclobutanring bei beiden Azepinringen in *äquatorialer* Position (*äquatorial-anti-äquatorial*, *e-anti-e*). In der „kompakten“ Form ist dagegen der Vierring an beiden Azepinen *axial* angeordnet (*axial-anti-axial*, *a-anti-a*).



**Abbildung 5-33:** Konformationen von *N*-Acetyl-Iminostilben-Dimer (**10-D**); links vollständig „gestreckte“ Anordnung (*e-anti-e*), rechts „kompakte“ Form (*a-anti-a*), Doppelpfeile symbolisieren NOE-Kontakte - die Bezeichnungen beziehen sich auf Abb. 5-34, dargestellt sind jeweils die *E*-Formen der Rotamere.

Eine Umwandlung der Konformere in die jeweils andere Form sollte durch ein „Umklappen“ (Ringinversion) der Bootkonformation möglich sein, wodurch *äquatoriale* und *axiale* Positionen getauscht werden. Um eine Aussage zur Struktur des Dimers in Lösung treffen zu können, waren weitere NMR-Experimente erforderlich.

Als wichtiges Hilfsmittel zur Konformationsanalyse in Lösung diente die Auswertung der Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum von **10-D**. In Abb. 5-34 ist das Spektrum mit strukturelevanten Details dargestellt. Man erkennt Kreuzsignale von Protonen der Acetylgruppe mit den Protonen des Cyclobutanrings (Abb. 5-34, *c*) sowie mit den Protonen an C4, C4', C6 und C6' (Abb. 5-34, *a*). Intensive Signale findet man weiterhin für den NO-Kontakt der Cyclobutanprotonen mit den unmittelbar benachbarten Protonen C1-H, C1'-H, C9-H und C9'-H (Abb. 5-34, *d*). Darüber hinaus sind relativ schwache Signale auch für den Kontakt der CO-CH<sub>3</sub>-Protonen mit den Protonen an C1, C1', C9 und C9' (Abb. 5-34, *b*) zu sehen. Die Protonenabstände aus der geometrieoptimierten Molekülstruktur (s. Abb. 5-35; S. 115 oben) von **10-D** zeigt Tab. 5-33.



**Abbildung 5-34:** Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum von **10-D** in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz); die Signalzuordnung der aromatischen Protonen erfolgte mit Hilfe von HSQC- und HMBC-Spektren; Rechtecke symbolisieren die strukturelevanten NOE-Kreuzpeaks; die Bezeichnungen beziehen sich auf Abb. 5-33, rechts

**Tabelle 5-33:** NOE-Kontakte (fett gedruckt) aus dem NOESY-Spektrum von **10-D** und ermittelte Abstände der Protonen aus dem geometrieoptimierten Molekül (B3LYP/6-31G\*)

Konformer	CO-CH <sub>3</sub> – C4-H ( <i>a</i> )	CO-CH <sub>3</sub> – C1-H ( <i>b</i> )	CO-CH <sub>3</sub> – Cyclobutan-H ( <i>c</i> )	CyclobutanH – C1-H ( <i>d</i> )
<i>e-anti-e</i>	<b>2.5 Å</b>	4.3 Å	<b>3.1 Å</b>	<b>2.2 Å</b>
<i>a-anti-a</i>	<b>2.5 Å</b>	<b>3.2 Å</b>	<b>2.3 Å</b>	<b>2.3 Å</b>

Im Falle des Kontaktes der CH<sub>3</sub>-Protonen mit C1-H (*b*) ist der ermittelte Abstand für das *a-anti-a* – Konformer für den NO-Effekt mit 3.2 Å relativ groß, was im Spektrum durch die geringe Peakintensität deutlich wird. Enge Kontakte mit entsprechend starkem NOE bestehen jedoch bei den Signalen *a*, *c* und *d*. Dagegen ist beim *e-anti-e* – Isomer der Abstand zwischen den CH<sub>3</sub>-Protonen zu den Protonen an C1 (*b*) mit über 4 Å für einen NO-Effekt zu groß. Darüber hinaus würde man für den Kontakt der Cyclobutan-Protonen zur Methylgruppe des Acetylrestes (*c*) bei einem Abstand von über 3 Å nur ein schwaches Signal erwarten.



Aus den Ergebnissen geht hervor, dass lediglich bei dem Konformer mit „kompakter“ Struktur (*a-anti-a*) eine sinnvolle Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen NO-Kreuzpeaks und den berechneten Strukturparametern möglich ist. Demnach sollte, in Analogie zur Kristallstruktur, auch in Lösung die „kompakte“ Form des Moleküls (Abb. 5-33, rechts) vorliegen.

#### 5.4.5.2 Strukturuntersuchungen an *N*-Acetyl-Iminostilben-Dimer **10-D**

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Struktur in Lösung wurden Berechnungen am Dimer von *N*-Acetyl-Iminostilben **10-D** durchgeführt. Von diesem Molekül existiert in der Literatur eine Röntgenkristallstrukturanalyse (YAMAMOTO, 1986), die zur Validierung der Berechnung herangezogen wurde. Nach Strukturgenerierung und Voroptimierung mit semiempirischen Methoden wurden die Strukturen mit B3LYP/6-31G\* berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zu den experimentellen Werten sind in Tab. 5-34 zusammengefasst. Die erhaltenen Geometrieparameter stimmen mit den literaturbekannten Daten (YAMAMOTO, 1986) gut überein. Da von Yamamoto keine näheren Angaben zu den Diederwinkeln des Moleküls vorlagen, konnte die exakte Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment in der Geometrie des Azepinringes nicht kontrolliert werden. Die berechneten Bindungslängen sind wiederum geringfügig länger als die gemessenen. Mit 1.57 Å ist die Länge der C-C-Bindung im Cyclobutanring (C10-C11) länger als die C10-C11-Bindung des Edukts (1.352 Å), was aber kaum Auswirkungen auf die Konformation des Azepinringes hat. Für die Bindungslänge der C-C-Bindungen in Tetraphenylcyclobutan wird in der Literatur ein Wert von 1.573 Å angegeben (MARGULIS, 1965). Der Vierring ist sowohl im Experiment als auch im Ergebnis der Berechnung nicht gefaltet, sondern vollkommen planar, während die Azepinringe in der typischen Bootkonformation vorliegen. Der Faltungswinkel der beiden Benzoringe ist mit 115.7° deutlich kleiner als der Faltungswinkel von *N*-Acetyl-Iminostilben (130.2°, aus der Berechnung), Iminostilben (144.4°) bzw. Carbamazepin (126.6°, jeweils aus der Röntgenstruktur).

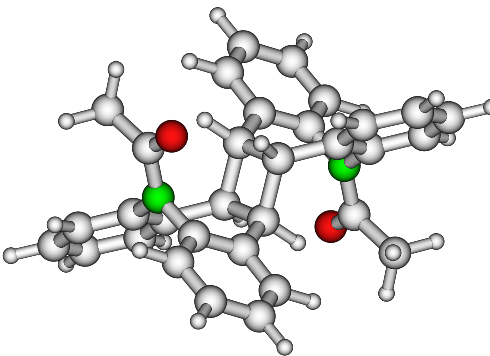
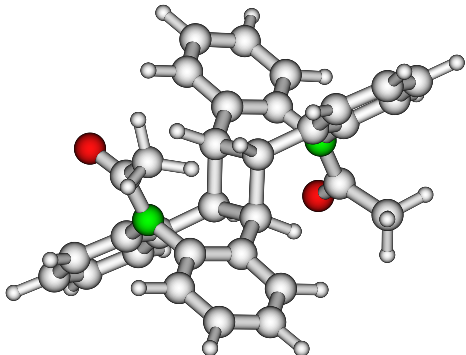
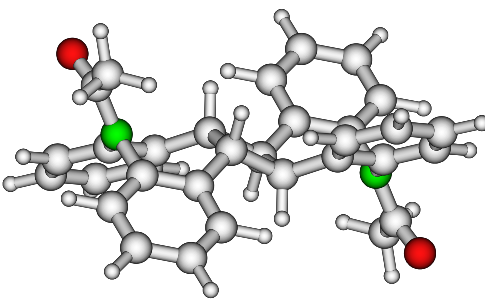
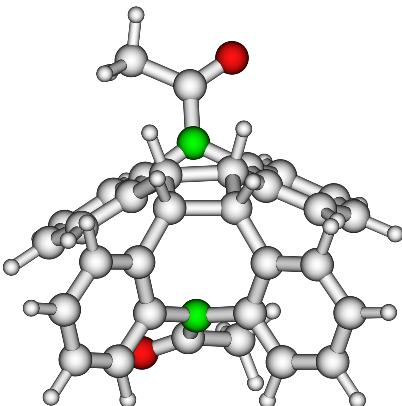
Neben der Struktur des *E-anti*-Isomers wurden das *Z-anti*-Isomer, das *E*-Rotamer des *e-anti-e*-Konformers sowie die energieärmste Struktur des hypothetischen *E-syn*-Isomers berechnet. Die berechneten Strukturen sowie die relativen Energien der Moleküle sind in Abb. 5-35 dargestellt. Der Energieunterschied zwischen den beiden *anti*-Rotameren (*E*- und *Z*-) ist mit ca. 1.6 kJ/mol gering. Dagegen ist das *syn*-Isomer deutlich energiereicher. Im Vergleich zum *E-anti*-Isomer beträgt der Energieunterschied 58.4 kJ/mol. Verantwortlich dafür dürfte die ste-

risch anspruchsvolle Situation sein, die durch die starre Vierringstruktur und die räumliche Nähe der voluminösen Dibenzazepinreste in der *syn*-Konfiguration hervorgerufen wird.

**Tabelle 5-34:** Vergleich von berechneten Geometrieparametern von **10-D** und **10** mit den experimentellen Werten von **10-D**

	<b>10-D</b>	<b>10-D</b>	<b>10</b>
Methode/ Bindungslängen (Å)	Exp. <sup>a</sup>	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*
C1-C2	1.386	1.394	1.390
C2-C3	1.375	1.396	1.398
C3-C4	1.384	1.393	1.392
C4-C4a	1.388	1.396	1.396
C4a-C11a	1.391	1.405	1.410
C11a-C11	1.505	1.504	1.462
C10-C11	1.576	1.575	1.352
C4a-N5	1.445	1.442	1.434
N5-C12	1.367	1.390	1.397
Bindungswinkel (°)			
C1-C2-C3	120.3	119.8	119.8
C2-C3-C4	119.9	119.6	119.8
C3-C4-C4a	119.5	120.3	120.3
C4-C4a-C11a	121.8	120.9	120.7
C4a-C11a-C1	117.4	117.8	117.9
C11a-C1-C2	121.1	121.5	121.4
C4-C4a-N5	119.1	119.4	119.9
C1-C11a-C11	119.5	119.9	118.9
C4a-C11a-C11	123.0	122.2	123.1
C11a-C11-C10	122.2	121.9	128.1
C11a-C4a-N5	119.0	119.6	119.3
C4a-N5-C5a	115.2	115.5	117.3
Diederwinkel (°)			
C3-C4-C4a-N5		-177.2	-176.5
C4-C4a-N5-C5a		-109.1	-116.6
C1-C11a-C11-C10		140.6	149.8
C4-C4a-C11a-C11		-175.8	-177.9
C11a-C4a-N5-C5a		68.3	66.1
C11-C11a-C4a-N5		6.9	4.7
C11a-C11-C10-C9a	-1.7	-1.2	-1.0

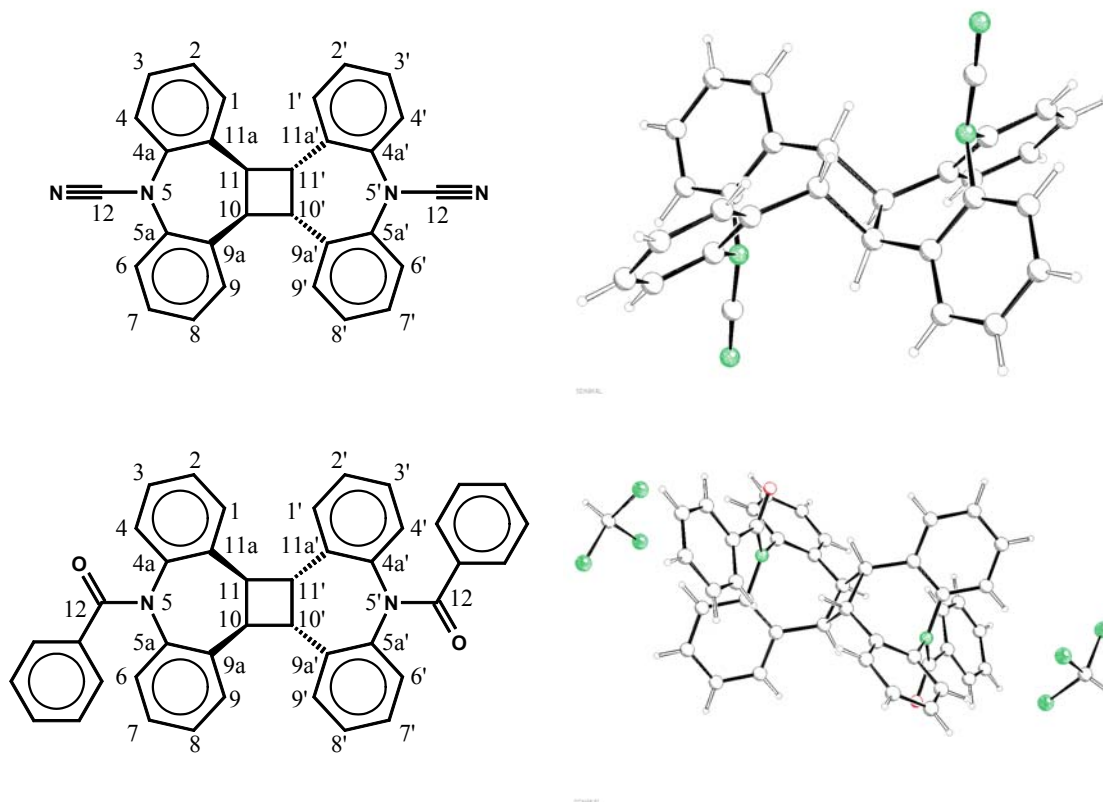
<sup>a</sup> (YAMAMOTO, 1986)

Isomer	$H_F$ (a.u.)	$\Delta H_F$ (kJ/mol)	
<i>E-anti-10-D</i> ( <i>a-anti-a</i> )	-1495.0279131	0	
<i>Z-anti-10-D</i>	-1495.027317	+ 1.57	
<i>E-anti-10-D</i> ( <i>e-anti-e</i> )	-1495.0208826	+ 18.47	
<i>E-syn-10-D</i>	-1495.0056796	+ 58.41	

**Abbildung 5-35:** Berechnete Strukturen von **10-D** (B3LYP/6-31G\*); Bezeichnung, berechnete Bildungswärmen  $H_F$  und relative Energien  $\Delta H_F$  der Isomere; E- und Z- beziehen sich auf die Stellung der Acetylgruppen relativ zueinander

5.4.5.3 Strukturen von *N*-Cyano- (**8-D**) und *N*-Benzoyl-Iminostilben-Dimer (**16-D**)

Von den Dimeren von *N*-Cyano- und *N*-Benzoyl-Iminostilben konnten röntgenkristallstrukturtaugliche Kristalle erhalten werden. Die Strukturen sind in Abb. 5-36 dargestellt.

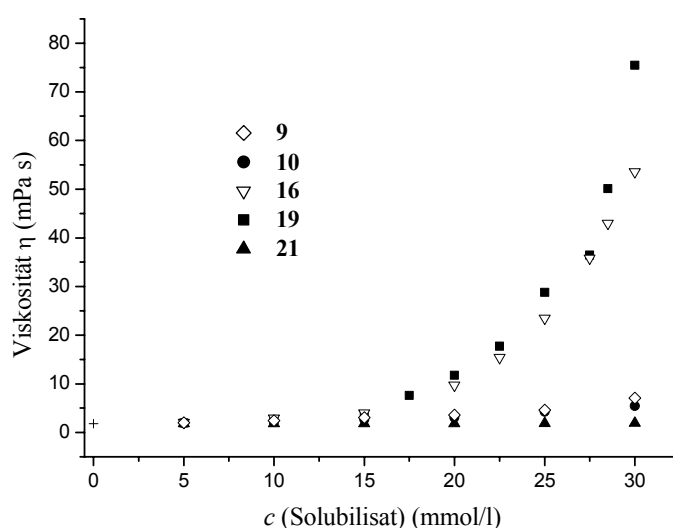


**Abbildung 5-36:** Nummerierungsschemata (links) und Röntgenstrukturen (SCHAKAL-Darstellungen, rechts) von **8-D** (oben,  $R1 = 0.0703$ ,  $wR2 = 0.1867$ ) und **16-D** (unten, dargestellt mit zwei  $\text{CHCl}_3$ -Molekülen;  $R1 = 0.0378$ ,  $wR2 = 0.0749$ )

Von besonderem Interesse war die Aufklärung der Struktur des *N*-Cyano-Dimers **8-D**. Infolge der höheren Symmetrie der Verbindung findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Moleküls (Abb. 5-28) für die vier Cyclobutanprotonen ein Singulett, so dass spektroskopisch kein Hinweis auf die Konfiguration des Moleküls vorliegt. Die Röntgenstruktur zeigt, dass sowohl **8-D** als auch **16-D** in der *anti*-Konfiguration vorliegen. In Analogie zur Röntgenstruktur des *N*-Acetyl-Iminostilben-Dimers sind auch hier die charakteristische Bootkonformation der Azepinringe sowie die bereits beschriebene *a-anti-a*-Konformation („kompakte“ Struktur) im Kristall zu finden. Da man für **8-D** aufgrund der fehlenden Amidbindung eine größere Flexibilität des Azepinringes erwarten würde, sind wahrscheinlich weitere Effekte für die Stabilisierung dieser Konformation verantwortlich. Die Benzoylreste von **16-D** liegen im Kristall in der *E*-Form vor; die Bindungslänge der C-C-Bindung im Cyclobutanring beträgt 1.569 Å.

## 5.5 Beeinflussung makroskopischer Eigenschaften von micellaren Tensidsystemen

Untersucht wurde der Einfluss von Dibenzazepinen auf die Viskosität von wässrigen CTAB- bzw. Triton-Lösungen. Es kamen *N*-Formyl- (**9**), *N*-Acetyl- (**10**), *N*-Benzoyl- (**16**), *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben (**19**) und Carbamazepin (**21**) zum Einsatz. Zur Viskositätsmessung diente ein *Ostwald*-Viskosimeter (Kapillarviskosimeter). Gemessen wird die Zeit, die ein bestimmtes Volumen der Lösung benötigt, um durch einen Abschnitt der Glaskapillare zu fließen. Zur gleichmäßigen Temperierung des Gerätes während der Messungen diente ein Temperiergefäß mit Wasser. Aufgrund der Konstruktion des Gerätes können mit dem Viskosimeter nur Flüssigkeiten mit *Newtonschem* Fließverhalten sinnvoll untersucht werden. Die CTAB- bzw. Triton-Lösungen hatten Konzentrationen von 0.25 mol/l. Bei dieser Konzentration liegen, in Abwesenheit von Solubilisaten, in beiden Systemen kleine Kugelmicellen vor. Die Solubilisatkonzentration wurde zwischen 5 und 30 mmol/l variiert. Die Ergebnisse der Messungen in CTAB-Lösung sind in Abb. 5-37 dargestellt.

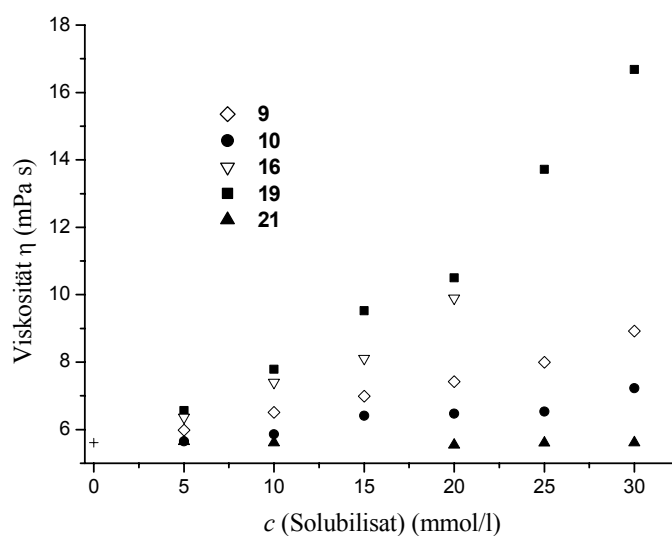


**Abbildung 5-37:** Viskosität einer 0.25 molaren wässrigen CTAB-Lösung in Abhängigkeit von der Solubilisatkonzentration ausgewählter Iminostilbenderivate; + : Viskosität der reinen CTAB-Lösung (1.78 mPa s),  $T = 27^{\circ}\text{C}$ .

Von den untersuchten Derivaten haben *N*-Formyl- (**9**), *N*-Acetyl-Iminostilben (**10**) und Carbamazepin (**21**) nur einen geringen Effekt auf die Viskosität der CTAB-Lösung, während man bei *N*-Benzoyl- (**16**) und besonders bei *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben (**19**) eine exponentielle Zunahme der Viskosität mit zunehmender Solubilisatkonzentration von über 15 mmol/l beob-

achtet. Bei einer Solubilisatkonzentration von 30 mmol/l beträgt die Viskosität der CTAB-Lösung mit *N*-Benzoyl-Iminostilben 53.56 mPas und mit *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben 75.44 mPas. Die Messungen waren in diesen Konzentrationsbereichen nicht mehr gut reproduzierbar, was sicher auf Abweichungen vom *Newtonschen* Fließverhalten zurückzuführen ist.

Einen ähnlichen Trend findet man bei der Viskosität einer 0.25 molaren Triton-Lösung (s. Abb. 5-38).



**Abbildung 5-38:** Viskosität einer 0.25 molaren wässrigen Triton-Lösung in Abhängigkeit von der Solubilisatkonzentration ausgewählter Iminostilbenderivate, + : Viskosität der reinen Triton-Lösung (5.61 mPa s),  $T = 27^{\circ}\text{C}$ .

Man beobachtet auch in diesem Fall eine Zunahme der Viskosität mit zunehmender Solubilisatkonzentration. Eine Ausnahme stellt lediglich Carbamazepin **21** dar, bei dem die Viskosität über den gesamten Bereich konstant bleibt. Den größten Effekt zeigte wiederum *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben **19**. Bei einer Solubilisatkonzentration von 30 mmol/l wurde eine Viskosität von 16.86 mPas ermittelt. Im Falle von *N*-Benzoyl-Iminostilben **16** konnte eine maximale Konzentration von 20 mmol/l erreicht werden, so dass Messungen bei höheren Konzentrationen nicht möglich waren. Bei allen Verbindungen (außer **21**) war bei höheren Solubilisatkonzentrationen eine zunehmende Abweichung vom *Newtonschen* Fließverhalten erkennbar.

Versuche, die Viskosität der CTAB- bzw. Triton-Lösung mit solubilisiertem *N*-Benzoyl- (**16**), *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben (**19**) bzw. Carbamazepin (**21**) durch Bestrahlung zu verändern, brachten keine positiven Ergebnisse. Nach jeweils 120 minütiger Bestrahlung (Kantenfilter mit  $\lambda < 280\text{ nm}$ ,  $27^{\circ}\text{C}$ ) wurden die Experimente abgebrochen. Eine Viskositätsveränderung

konnte in keinem Fall beobachtet werden. Die Werte blieben mit Abweichungen von max.  $\pm 4\%$  über den gesamten Messzeitraum konstant. Die Lösungen von *N*-Benzoyl-Iminostilben **16** verfärbten sich schon nach kurzer Zeit dunkelgelb bis braun, im Falle von *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben **19** rot, was auf photochemische Nebenreaktionen hinweist. Allerdings konnten bei der Bestrahlung von **19** in einer CTAB-Lösung (nach der Abtrennung des Tensids) im Rohproduktspektrum des Bestrahlungsansatzes eindeutig die Signale des Trifluoracetyl-Dimers detektiert werden. Auch unter diesen Bedingungen wurde das gleiche Kopplungsmuster sowie die gleichen Integralverhältnisse erhalten wie bei der Bestrahlung in homogener Lösung. Demnach werden auch bei der Bestrahlung in Micellen *anti*-konfigurierte Dimere gebildet.

Beim Carbamazepin (**21**) konnte man hingegen keine Farbveränderung der Bestrahlungslösung beobachten. Da bei den Experimenten eine schlechte Reproduzierbarkeit der Messergebnisse festzustellen war, ist von einem *Nicht-Newton*schen Fließverhalten auszugehen.

Auf weitere Bestrahlungsexperimente wurde aufgrund der beschriebenen negativen Resultate verzichtet.

## 6 Diskussion der Ergebnisse

### 6.1 Synthesen

Aufgrund der Bedeutung der Dibenzazepine als pharmazeutische Wirkstoffe wurden zahlreiche Derivate dieser Verbindungsklasse bereits publiziert. Für die Mehrzahl der in dieser Arbeit eingesetzten *N*-alkylierten und *N*-acylierten Verbindungen existieren in der wissenschaftlichen Literatur sowie in Patentschriften Synthesevorschriften (s. insbesondere KRIČKA, 1974 (2) und Referenzen darin), die als Basis genutzt und gegebenenfalls modifiziert wurden. Die Synthesen gehen dabei zweckmäßigerweise von der Stammverbindung Iminostilben **1** aus, die kommerziell verfügbar ist.

Für die Darstellung der *N*-alkylierten Derivate **4**, **6** und **7** war die Alkylierung unter Phasentransferbedingungen die Methode der Wahl, auch wenn die dabei erzielten Ausbeuten mit durchschnittlich ca. 30 % vergleichsweise niedrig waren. Das ist vor allem auf die geringe *N*-*H*-Azidität und die nur schwach ausgeprägte Nucleophilie des Azepinstickstoffes zurückzuführen. Man erhält bei der Aufarbeitung der Ansätze stets größere Mengen an nicht umgesetztem Edukt zurück. Geringfügig bessere Ausbeuten lassen sich in der Regel durch eine Verlängerung der Reaktionszeiten erreichen. Eventuell sind auch die von *Gozlan* (1982) verwendeten Phasentransferkatalysatoren Tetra-*N*-butylammoniumhydrogensulfat bzw. *N*-Butyltriethylammoniumbromid besser für die Umsetzung geeignet. Da diese nicht zur Verfügung standen, kann dazu keine Aussage getroffen werden. Die *N*-Alkylierung unter Phasentransferbedingungen konnte nicht auf die Darstellung von 10-Brom-*N*-Methyl-Iminostilben **5** übertragen werden. Hier wurde keine Alkylierung beobachtet; man erhielt lediglich das Edukt zurück. Für die Darstellung von **5** aus 10-Brom-Iminostilben **3** ist dagegen die direkte Umsetzung des Eduktes mit Methyljodid im Überschuss unter Rückfluss geeignet. Anfallendes überschüssiges Methyljodid kann anschließend aus dem Reaktionsansatz durch Abdestillieren zurückgewonnen werden. Auch hier lag die Ausbeute mit 37 % nur unwesentlich über den Werten für die *N*-alkylierten Verbindungen **4**, **6** und **7**.

Bei der Synthese der *N*-acylierten Derivate geht man ebenfalls von Iminostilben aus. Der Azepinstickstoff wird mit geeigneten Acylierungsreagenzien zur Reaktion gebracht. Im Falle von *N*-Formyl-Iminostilben **9** arbeitet man mit konzentrierter Ameisensäure, ansonsten ist die Umsetzung mit Carbonsäurechloriden (**10**, **14**, **16**) bzw. -anhydriden (**19**) vorzuziehen. In Analogie zu diesen Synthesen erfolgte die Darstellung der bislang nicht beschriebenen *N*-Naphthoyl-Dibenzazepine **17** und **18** durch die Umsetzung von Iminostilben mit 1- bzw. 2-



Naphtthoylchlorid in Toluol unter Rückfluss. Da für die Acylierungen besonders reaktive Carbonylverbindungen verwendet wurden, sind die hier erzielten Ausbeuten mit Werten zwischen 67 % und 83 % deutlich höher als bei der Darstellung der *N*-alkylierten Derivate.

Weiterhin wurden in 10-Position substituierte Derivate des Iminostilbens synthetisiert. Für die Darstellung von 10-Brom-Iminostilben **3** wurde eine Patentvorschrift von *Allgeier* (1976) nachgearbeitet. Diese beinhaltet eine Bromierungs-Dehydrobromierungssequenz, ausgehend von *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben **19**. Aufgrund der guten Abgangstendenz der Trifluoracetylgruppe lässt sich diese im abschließenden Schritt durch Behandeln mit Natronlauge unter Rückfluss leicht wieder entfernen. Eine analoge Sequenz (Bromaddition-Dehydrobromierung) diente auch zur Darstellung von 10-Brom-*N*-Acetyl-Iminostilben **11**, ausgehend von *N*-Acetyl-Dibenzazepin **10**. Sowohl die Bromierung als auch die anschließende Dehydrobromierung mit DBN bzw. DBU liefern bei **11** bzw. **19** die Produkte in guten Ausbeuten von über 80 %.

Das 10-Brom-*N*-Acetyl-Iminostilben **11** erwies sich als eine wichtige Verbindung für die Darstellung weiterer, in 10-Position substituierter Derivate. Entsprechend der Zielsetzung dieser Arbeit sollten Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften in diese Position des Dibenzazepinsystems eingeführt werden. Nach einer Vorschrift von *Ellefson et al.* (1976) erhält man durch Umsetzung von **11** mit Kupfer(I)-Cyanid in DMF unter Rückfluss das 10-Cyano-*N*-Acetyl-Iminostilben **12** in einer Ausbeute von 71 %. In Anlehnung an eine Vorschrift von *Jugelt* (1992) gelangt man durch Umsetzung von **11** in *tert*-Butyl-Methylether mit Piperidin im Überschuss zu 10-(1-Piperidino)-Iminostilben **13**. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Die Aktivierung des Amins erfolgte durch den Zusatz von Kalium-*tert*-butylat. Anstelle von Piperidin sollte es auch möglich sein, andere sekundäre Amine in dieser Reaktion einzusetzen und so zu den entsprechenden Enaminen zu gelangen. Versuche dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht durchgeführt. Ferner ist, ausgehend von der 10-Brom-Verbindung **11**, die Einführung von Alkylgruppen in die 10-Position möglich. Die Anwendung der *Suzuki*-Kupplungsreaktion (SUZUKI, 1989) des Vinylbromides mit Alkylboranen ermöglichte die Darstellung von zwei 10-Alkyl-Dibenzazepinen. Die zur Kupplung erforderlichen Borane wurden durch Addition von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) an 1-Octen bzw. Cyclohexen dargestellt. Die entstandenen Borane wurden anschließend direkt weiter umgesetzt. In den NMR-Rohproduktspektren der Ansätze konnten die gewünschten Produkte 10-Octyl- bzw. 10-Cyclohexyl-Dibenzazepin identifiziert werden. Allerdings waren die erzielten Ausbeuten aus-

gesprochen niedrig. Es ist davon auszugehen, dass unter Rückflussbedingungen in dem für die Reaktion optimalen, stark basischen Milieu eine Hydrolyse der Amidbindung eintritt und das entstehende Amin weitere Nebenreaktionen eingeht. Wahrscheinlich wird im Basischen auch die Vinylbromidbindung hydrolysiert, was in der Folge zu Ringabbaureaktionen des Azepinringes führen sollte. Die Aufarbeitung der Ansätze gestaltete sich aufgrund der Vielzahl der entstandenen Nebenprodukte und der geringen Ausbeute relativ schwierig. Auch nach mehrmaligem Chromatographieren an Kieselgel und nach Destillation der Produkte im Kugelrohr waren immer noch Verunreinigungen in den Produkten nachweisbar. Die Substanzen wurden aus diesem Grunde nicht mit in die weiteren Untersuchungen einbezogen. Nach den erzielten Ergebnissen zu urteilen, ist die Methode prinzipiell zur Darstellung von 10-Alkyl-Dibenzazepinen geeignet. Aufgrund der Basenlabilität des Eduktes ist zur Optimierung der Reaktionsbedingungen sicherlich der Einsatz von schwächeren Basen empfehlenswert. Alternativ könnte auch eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung mit Stannanen (*Stille-Kupplung*) versucht werden.

In weiteren Experimenten wurde versucht, das relativ stabile *N*-Acetyl-Iminostilben-10,11-Epoxid mit Kohlenstoff-Nucleophilen umzusetzen und den dabei gebildeten Alkohol anschließend zu dehydratisieren. Die Versuche führten allerdings nicht zu den gewünschten Produkten, da es unter den stark basischen Reaktionsbedingungen wiederum zur Hydrolyse der Amidbindung sowie in starkem Maße zu basisch katalysierten Abbaureaktionen des Azepins kam. Die beim Abbau entstehenden Acridine konnten mittels Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden.

Auch Syntheseveruche zur Darstellung von 10-Methyl-Iminostilben durch polyphosphorsäurekatalysierte Umlagerung von 3-Methyl-1-phenylindol nach *Tokmakov* (1995) führten nicht zu dem gewünschten Produkt. Bei der Reaktion wurde in allen Fällen lediglich umgelagertes 2-Methyl-1-phenylindol aus den Ansätzen isoliert. Umfangreiche Versuche mit geänderten Reaktionsbedingungen führten ebenfalls nicht zum Ziel. Die Ursachen für das Versagen der Reaktion sind nicht bekannt.

Für die Synthese von *N*-Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben **22** wurde auf eine Vorschrift von *Yamamoto* (1991) zurückgegriffen. Die Umsetzung von *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben **20** mit dem Kaliumsalz von 4-Hydroxy-Benzophenon lieferte das Produkt in guten Ausbeuten (81 %). Diese Darstellungsmethode sollte sich ohne Probleme auch auf die Synthese weiterer derartiger Verbindungen übertragen lassen.

## 6.2 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bei Dibenz[b,f]azepinen

Als Ausgangspunkt für die Untersuchung der **Molekülstrukturen** von Dibenzazepinen dienten aus der Literatur bekannte Röntgenkristallstrukturanalysen. Die von *Harding* (1983) publizierten Strukturen konnten jedoch nur bedingt für die Auswertung herangezogen werden, da ihre Qualität relativ schlecht war ( $R = 0.086$ ). Dagegen lieferten die von *Reboul et. al* (1980; 1981) veröffentlichten Daten eine sehr gute Basis für die Optimierung weiterer Strukturen.

Zunächst wurde versucht, mit Methoden zu arbeiten, die einen relativ geringen Rechenaufwand erfordern. Deshalb wurden die Moleküle zunächst mit Kraftfeldmethoden (UFF, MMFF 94) bzw. semiempirischen Methoden (AM1, PM3) berechnet. Dabei konnten allerdings keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Die hier erhaltenen Strukturen zeigen größere Abweichungen im Vergleich zu den Röntgenstrukturen. So wird von den molekülmechanischen Methoden in der Regel die Bootkonformation des Azepinringes nicht bzw. nur ungenügend berücksichtigt. Weitere Fehler sind bei der richtigen Beschreibung der Amidbindung zu verzeichnen. Die Schwierigkeiten treten sowohl bei den Kraftfeldmethoden als auch den semiempirischen Berechnungen auf. In beiden Fällen wird der Amidstickstoff nicht trigonal eben, sondern pyramidal berechnet. Aus diesen Gründen sind Kraftfeld- und semiempirischen Methoden für die exakte Modellierung von Dibenzazepinstrukturen eher ungeeignet. Die semiempirischen Methoden können für Trendaussagen genutzt werden, bei denen die exakte Struktur des Moleküls nicht zwingend erforderlich ist.

Diese Schwierigkeiten lassen sich durch die Verwendung von *HF*- bzw. DFT-Methoden umgehen, die bislang in der Literatur nicht für die Berechnung von Molekülgeometrien von Dibenzazepinen eingesetzt wurden. Aufgrund der Molekülgröße (allein Iminostilben besteht aus 26 Atomen) ist der erforderliche Rechenaufwand bei diesen Methoden allerdings erheblich höher und die Rechenzeiten sind dementsprechend lang. Der hohe Rechenaufwand wird allerdings durch die erzielbaren Ergebnisse gerechtfertigt. So findet man in allen zu Vergleichszwecken herangezogenen Molekülstrukturen die Bootkonformation des Siebenringes richtig wiedergegeben (s. 5.3.1; S. 79). Im Falle der *N*-acylierten Derivate findet man für den Amidstickstoff die erwartete trigonal planare Struktur, das heißt, der partielle Doppelbindungscharakter der Bindung wird bei der Berechnung berücksichtigt. Die mit DFT-Methoden (B3LYP/6-31G\*) berechneten Molekülgeometrien stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein: Für die Bindungslängen beträgt die durchschnittliche

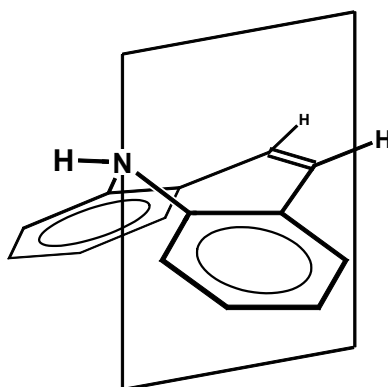
Abweichung vom Experiment ca. 0.02 Å (für **1**). Für Carbamazepin **21** liegen die Werte noch darunter (Tab. 5-19). Bei den Bindungswinkeln beträgt die Abweichung vom Experiment im Durchschnitt weniger als 1°. Größere Differenzen findet man hingegen bei den Diederwinkeln. Hier werden im Einzelfall Unterschiede von 4° und mehr beobachtet. Insgesamt besteht kein signifikanter Unterschied in der Qualität der Rechnungen auf *HF*- (RHF/6-31G\*) bzw. DFT-Niveau (B3LYP/6-31G\*). Auf die Berechnung mit *post-HF*-Methoden bzw. auf die Verwendung von größeren Basissätzen wurde einerseits aufgrund der bereits erzielten positiven Ergebnisse und andererseits aufgrund des noch einmal deutlich höheren Rechenaufwandes dieser Methoden verzichtet. Möglicherweise ließen sich damit aber noch bessere Ergebnisse erzielen.

Die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellten isomeren *N*-Naphthoyl-Verbindungen **17** und **18** wurden ebenfalls berechnet und die Strukturen zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse abgesichert (s. 5.3.2; S. 87). Die Röntgenstrukturen konnten anisotrop verfeinert werden. Im Falle von **17** war der Datensatz allerdings schwach, das heißt, es konnten zu wenig Reflexe für die Strukturbestimmung herangezogen werden. Bei **18** wurde die Strukturlösung durch zahlreiche Fremdreflexe erschwert, was auf Verwachsungen bzw. Zwillingsbildungen im Kristall hindeutet. Die R-Werte der Strukturanalysen von **17** ( $R_1 = 0.0651$ ,  $wR_2 = 0.1313$ ) und **18** ( $R_1 = 0.0576$ ,  $wR_2 = 0.1410$ ) sind aus den genannten Gründen relativ hoch, was bei der Diskussion der Strukturen zu berücksichtigen ist. Die berechneten Werte für die Bindungslängen und -winkel stimmen auch hier wieder gut mit den experimentellen Werten überein. Die Struktur des Dibenzazepin-Grundgerüsts wird richtig beschrieben. Auch bei diesen Verbindungen sind die Abweichungen in den Diederwinkeln mit Differenzen von bis zu 5° relativ groß. Wie bereits erwähnt (s. 5.3.2), wird die Orientierung der Naphthoylreste zum Dibenzazepingerüst in den Berechnungen anders wiedergegeben als in der Röntgenstruktur. Bei **17** beträgt die Differenz ca. 18°. Die Abweichungen sind dabei wahrscheinlich nicht methodisch begründet, sondern eine Folge von Packungseffekten im Kristall.

Anhand der geometrieoptimierten Moleküle lassen sich einige **strukturelle Besonderheiten** der Dibenzazepine diskutieren. Die Einbindung zweier planarer Benzoringe in den Azepinring sowie die Anwesenheit der C10-C11 – Doppelbindung führt zu einer starken Einschränkung der konformativen Flexibilität des Moleküls. Im Unterschied zu Cycloheptan, bei dem neben zwei  $C_5$ -symmetrischen Konformationen (Boot und Sessel) auch zwei  $C_2$ -symmetrische Konformationen (Twist-Konformere) vorkommen, wird in allen Dibenzazepi-

nen ausschließlich die  $C_5$ -symmetrische Bootkonformation gefunden (s. Abbn. 5-20 bis 5-24, Schema 5-16). Auch bei dem carbocyclischen Analogon des Dibenzazepins, dem 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten, ist die Bootform die stabilste Konformation (WEISSENSTEINER, 1992; IKEYAMA, 1996). Bei Versuchen, die Sesselkonformation des Azepinringes zu berechnen, wurde keine stabile Minimumstruktur gefunden. Die Berechnungen führten in jedem Fall zu der beschriebenen Bootkonformation. Der Azepinstickstoff im Iminostilben ist pyramidal. Für den Wasserstoff am Stickstoffatom ergeben sich dadurch zwei mögliche Orientierungen bezüglich des Siebenringes: *axial* oder *äquatorial*. In den Rechnungen wie auch in der Kristallstruktur ist die *äquatoriale* Position des Wasserstoffs bevorzugt (Abb. 5-20, rechts), wobei der Energieunterschied zur *axialen* Position gering sein dürfte.

Ein weiteres charakteristisches Strukturelement der Dibenzazepine ist die Faltung des Moleküls entlang einer Ebene, die durch den Azepinstickstoff sowie die Mitte der C10-C11-Bindung verläuft. Der Faltungswinkel wird durch den Flächenwinkel der beiden planaren Benzoringe beschrieben und beträgt bei Iminostilben  $144.1^\circ$  (REBOUL, 1980). Die Faltungsebene ist auch gleichzeitig die Spiegelebene des  $C_5$ -symmetrischen Moleküls (s. Abb. 6-1).

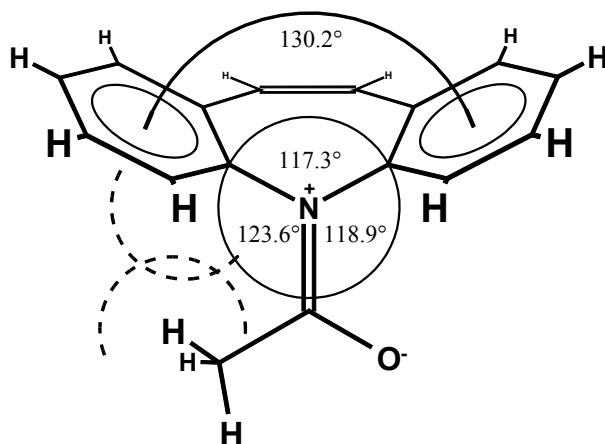


**Abbildung 6-1:** Schematische Struktur von Iminostilben **1** ( $C_5$ -Symmetrie) mit eingetragener Spiegelebene

Diese typischen Strukturmerkmale wurden auch in den Geometrien der in 10-Position methoxy- bzw. bromsubstituierten Derivate **2** und **3** gefunden. Die zusätzlichen Substituenten bewirken eine Verringerung der Symmetrie, da die Spiegelebene entfällt. Man beobachtet geringfügige Veränderungen in der Molekülgeometrie des Azepinringes, die durch die Raumbeanspruchung der Substituenten zustande kommen. Auch bei diesen Derivaten ist der Azepinstickstoff planar, die Faltungswinkel unterscheiden sich mit  $137.9^\circ$  (bei **2**) sowie  $145.6^\circ$  (bei **3**) geringfügig von dem der Stammverbindung. Bei der Analyse der Struktur von *N*-Methyl-Iminostilben **4** fällt auf, dass der Azepinstickstoff immer noch pyramidal ist, die Winkelsumme mit einem Wert von  $352^\circ$  aber größer ist als beim Iminostilben. Der Faltungswinkel

kel der Benzoringe ist mit  $135.9^\circ$  kleiner als bei **1**. Diese Unterschiede sind auf die im Vergleich zum Wasserstoff größere Methylgruppe am Azepinstickstoff zurückzuführen. Interessant ist die Struktur von *N*-Cyano-Iminostilben **8**. Aufgrund der linearen Struktur des Cyano-substituenten findet man für diese Verbindung wie für **1** eine  $C_s$ -Symmetrie. Ähnlich wie bei *N*-Methyl-Iminostilben beträgt der Faltungswinkel des Moleküls  $135.5^\circ$ . Die Winkelsumme am Stickstoff erreicht  $356^\circ$  und zeigt damit den Übergang zu einer  $sp^2$ -hybridisierten Struktur an.

Im Vergleich zum Iminostilben besitzen die *N*-acylierten Verbindungen eine etwas veränderte Molekülgeometrie. Der Azepinstickstoff gehört zur Amidbindung und ist trigonal eben, das heißt, der Acylkohlenstoff liegt mit C4a, C5a und dem Azepinstickstoff N5 in einer Ebene. Für die Winkelsumme am Stickstoff findet man demzufolge bei allen untersuchten Verbindungen einen Wert von ca.  $360^\circ$ . Die beim Iminostilben mögliche Unterscheidung zwischen *axialer* und *äquatorialer* Anordnung der Substituenten ist bei den *N*-acylierten Derivaten nicht mehr möglich. Bei den acylsubstituierten Verbindungen ist im Vergleich zu den un- bzw. alkylsubstituierten Verbindungen eine Verringerung des Faltungswinkels der Benzoringe festzustellen. Die Situation ist in Abb. 6-2 dargestellt.



**Abbildung 6-2:** *N*-Acetyl-Iminostilben **10**; dargestellt ist die sterische Wechselwirkung zwischen den Protonen der Acetylgruppe und C4-H (----) sowie eine Grenzstruktur der Amidbindung, die zu einer Verringerung des Faltungswinkels des Dibenzazepins führt

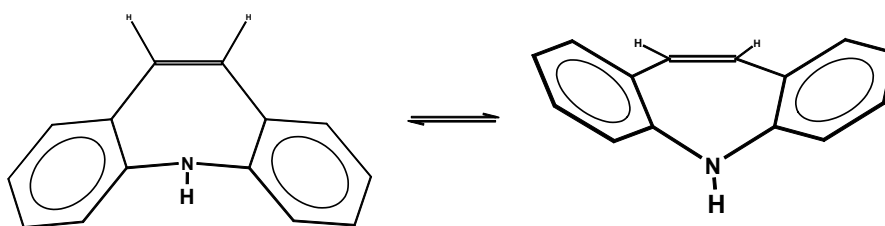
Für die Verringerung des Faltungswinkels können sowohl elektronische als auch sterische Effekte verantwortlich sein. Die Amidbindung mit ihrem partiellen Doppelbindungscharakter (s. Abb. 6-2) bewirkt eine Verringerung des Winkels C4a-N5-C5a, da die „Doppelbindung“ zwischen dem Azepinstickstoff und C12 mehr Platz beansprucht als die beiden Einfachbindungen zu den Benzoresten (VSEPR-Modell). Zusätzlich kommt es zu sterischen Wechselwirkungen

zwischen C4-H bzw. C6-H und den Resten am Acylkohlenstoff, die diesen Effekt verstärken. Die Verringerung des Faltungswinkels korreliert dabei nicht direkt mit der Größe des Restes am Acylkohlenstoffatom, wie die Ergebnisse für *N*-Acetyl- (**10**) und *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben (**19**) zeigen. In beiden Fällen kann man von einer vergleichbaren Raumbeanspruchung der Reste ausgehen. Der Faltungswinkel ist aber bei **19** mit 123.5° kleiner als bei **10** mit 130.2°. Auch durch das deutlich größere Chloratom bei **20** wird der Winkel nicht wesentlich verringert. Man findet einen Wert von 128.5°. Demnach ist der verringerte Faltungswinkel primär die Folge des elektronischen Effektes der Amidbindung.

Aufgrund der planaren Struktur des Azepinstickstoffs und dem partiellen Doppelbindungscharakter der Amidbindung sind die *N*-acylierten Derivate generell etwas „starrer“ als die un- bzw. alkylsubstituierten Vertreter. Die Rotation um die C-N-Bindung ist eingeschränkt, was bei diesen Verbindungen zum Verlust der Spiegelsymmetrieebene führt. Die Moleküle enthalten keine weiteren Symmetrieelemente mehr und sind demzufolge  $C_1$ -symmetrisch. Die Unsymmetrie dieser Derivate wird in den NMR-Spektren sichtbar. So findet man in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der un- bzw. alkylsubstituierten Derivate **1**, **4**, **6** und **7** für die 14 Kohlenstoffatome durch die Spiegelsymmetrie nur jeweils sieben Signale im Spektrum (5.2.2; S. 59), während die acylierten Verbindungen **9**, **10**, **14**, **16** bis **20** und **22** für jedes Kohlenstoffatom ein  $^{13}\text{C}$ -Signal liefern. Vergleichbare spektroskopische Eigenschaften besitzen auch *N*-Acetyl-Pyrrol (DAHLQVIST, 1969) sowie *N*-Acyl-Indole (BEGTRUP, 1978) und *N*-Acyl-Carbazole (CIPICIANI, 1979).

Bei den 10-substituierten Dibenzazepinen **12** und **13** kommt es darüber hinaus zu einer weiteren Differenzierung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Je nach relativer Lage der *N*-Acetylgruppe zu den Substituenten an der Doppelbindung ergeben sich für jedes Kohlenstoffatom zwei unterschiedliche Positionen mit etwas anderer chemischer Verschiebung. Man findet deshalb erneut eine Verdopplung der Signalanzahl in den Spektren. Diese Unterschiede waren auch in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu erkennen.

**Dynamische Prozesse** von Iminostilbenen sind nach dem aktuellen Stand der Literatur bislang nicht detailliert untersucht wurden. Die Diskussion bezieht sich deshalb auf strukturverwandte Verbindungen. Der wichtigste Konformationsprozess der Dibenzazepine ist die Ringinversion des zentralen Azepinringes, das heißt, der Wechsel von einer Bootkonformation in die andere. Den Prozess des Durchschwingens durch die Molekülebene kann man sich anschaulich als den „Flügelschlag“ des schmetterlingsförmigen Moleküls vorstellen. In Abb. 6-3 sind die beiden isomeren Formen dargestellt.



**Abbildung 6-3:** Darstellung des Ringinversionsprozesses von Iminostilben

In Analogie zum carbocyclischen *5H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten wird angenommen, dass der Inversionsprozess über einen Übergangszustand mit annähernd planarer Geometrie verläuft. Für diesen analogen Prozess wird ein Wert von 37.7 kJ/mol (in CS<sub>2</sub>) (NOGRADI, 1970) bzw. 41.4 kJ/mol (in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (HJELMENCRAANTZ, 2000) angegeben, allerdings ohne abgesicherte Übergangsstruktur. Andere Geometrien, wie z.B. Twist-Strukturen, die durch ein Verdrehen des Siebenringes entstehen würden, scheiden sicherlich aufgrund der „starren“ Molekülstruktur aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, eine planare Übergangsstruktur für die Inversion des Iminostilbens zu berechnen und mittels Frequenzanalyse zu verifizieren. Da kein Sattelpunkt erster Ordnung gefunden wurde, ist eine planare Geometrie des Übergangszustandes unwahrscheinlich. Möglicherweise ist die Übergangsstruktur auch nicht vollkommen planar, sondern aufgrund von Spannungen im Molekül leicht verzerrt. Da die Geometrie des Übergangszustandes nicht zweifelsfrei ermittelt werden konnte, kann über das Energieprofil und damit über die Aktivierungsenergie des Inversionsprozesses nichts gesagt werden.

Bei den acylierten Dibenzazepinen wird die Flexibilität des Siebenringes aufgrund der *sp*<sup>2</sup>-Hybridisierung des Azepinstickstoffes weiter eingeschränkt. Bei der Inversion dieser Derivate sollte sich die in Abb. 6-2 angedeutete sterische Wechselwirkung zwischen den Protonen an C4 und C6 sowie den Resten am Acylkohlenstoff noch verstärken und ein freies Durchschwingen unmöglich machen. Von Abraham et al. (1973; 1974) wurde auf der Basis von dynamischen NMR-Untersuchungen zur Flexibilität von 5-acylsubstituierten 10,11-Dihydro-Dibenzazepinen ein Mechanismus postuliert, der von einem konzertierten Prozess ausgeht. Die Ergebnisse wurden in der Weise interpretiert, dass der Inversionsprozess des Azepinringes nur zusammen mit der Rotation um die Amidbindung möglich ist. Auf diese Weise käme es zu einer um 90° verdrehten (perpendikularen) Anordnung der Carbonylgruppe zu der C4a-N5-C5a – Ebene und in Folge der dann geringeren Abstoßung zu den C4 bzw. C6-Protonen zum Invertieren des Ringes. Für *N*-Acetyl-10,11-Dihydro-Dibenzazepin wurde aus der Analyse des Koaleszenzverhaltens für  $\Delta G^\ddagger$  ein Wert von 80.8 kJ/mol (<sup>13</sup>C) bzw.



70.3 kJ/mol ( $^1\text{H}$ , jeweils in  $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ) erhalten. Aktuelle Untersuchungen an acylierten Tetrahydrobenzazepinen (HASSNER, 2003) scheinen diesen Mechanismus zu bestätigen. Im Gegensatz zu *Abraham* et al. wird von *Hassner* et al. allerdings kein konzertierter Mechanismus formuliert, sondern ein kombinierter Mechanismus aus einer teilweisen Amidrotation und der sich anschließenden Ringinversion. Inwieweit diese Ergebnisse auch auf Dibenzazepine übertragbar sind, kann zur Zeit nicht sicher gesagt werden. Zur exakten Charakterisierung der molekularen Dynamik und Energetik ist eine systematische Untersuchung der Potentialhyperfläche erforderlich, wobei die gewählte Berechnungsmethode den besonderen elektronischen Charakter der Amidbindung berücksichtigen muss. Moleküldynamische Prozesse spielen auch bei den *N*-acylierten Photodimeren eine Rolle, wie noch gezeigt werden wird.

Ausgehend von den berechneten Molekülgeometrien konnten Erkenntnisse zu den **elektronischen Strukturen** der Moleküle in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster gewonnen werden. Neben der Stammverbindung Iminostilben wurden *N*-Methyl-Iminostilben **4** sowie die Verbindungen **8** bis **10**, **19** und **21** in die Untersuchungen einbezogen (s. 5.3.3; S. 90). Frühere Arbeiten auf diesem Gebiet erfolgten zu Beginn der 60iger Jahre durch *Schmid* (1962). *Schmid* war allerdings von einer falschen (planaren) Molekülgeometrie ausgegangen und hatte sich auf die Analyse von Iminostilben beschränkt. Dessen langwelligste Absorptionsbande wurde einem  $n\pi^*$ -Übergang zugeordnet, bei dem Ladung vom Stickstoff in den Stilbenteil des Moleküls überführt wird. Die von *Schmid* erzielten Ergebnisse konnten nun unter Berücksichtigung der korrekten Molekülgeometrie bestätigt werden. Durch die Einbeziehung von weiteren Verbindungen in die MO-Analyse sind zudem vergleichende Betrachtungen möglich. In allen untersuchten Derivaten erstreckt sich das tiefste unbesetzte MO (LUMO), unabhängig von der Art und Anordnung der Substituenten, im Bereich der olefinischen Doppelbindung und der Benzoringe (Stilbenfragment) (Abbn. 5-25 und 5-26, oben). Der Azepinstickstoff leistet fast keinen Beitrag zum LUMO. Die MO-Koeffizienten variieren geringfügig in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster, zeigen aber alle diesen Trend. Bei den *N*-acylierten Verbindungen **9**, **10**, **19** und **21** ist die Größe der Koeffizienten abhängig von ihrer relativen Lage bezüglich der Acylgruppe (s. Tab. 5-23, Abb. 5-26). Die LUMO der Dibenzazepine haben alles in allem einen antibindenden  $\pi$ -artigen Charakter und stimmen mit dem LUMO von Stilben weitgehend überein (MOLINA, 1997; MOLINA, 1999; AMATATSU, 1999).

Im Gegensatz dazu beobachtet man einen starken Einfluss der Substituenten am Azepinstickstoff auf die elektronische Struktur der HOMO. Den größten Beitrag zum HOMO von

**1** und **4** liefert das freie Elektronenpaar des Stickstoffes (Abb. 5-25, unten). Der MO-Koeffizient ist hier betragsmäßig am größten. Dagegen sind die Koeffizienten für alle übrigen Atome des Stilbenteiles relativ klein oder nahe Null. Bei den am Stickstoff acylierten Derivaten **9**, **10** (Abb. 5-26, unten) und **19** sind die Koeffizienten am Azepinstickstoff dagegen nahe Null, das heißt, die Elektronendichte am Stickstoff ist in der Amidbindung infolge der  $sp^2$ -Hybridisierung drastisch verringert. Bei diesen Derivaten findet man im Stilbenteil des Moleküls (Doppelbindung und Benzoreste) die größten MO-Koeffizienten. *N*-Cyano-Iminostilben **8** bzw. Carbamazepin **21** nehmen hier eine Mittelposition ein. So ist bei **8** der Koeffizient am Stickstoff nur noch etwa halb so groß wie bei **1**. Im Falle von **21** ist der Koeffizient am Stickstoff noch etwas kleiner, die Koeffizienten an C10 und C11 erreichen aber beinahe den Betrag derer von *N*-Acetyl-Iminostilben. Bei **10** ist daneben auch ein kleiner Beitrag des Azepinstickstoffes zum HOMO erkennbar. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei den *N*-acylsubstituierten Dibenzazepinen **9**, **10** und **19** das HOMO im Bereich der Doppelbindung sowie der Benzoreste lokalisiert und dem des *cis*-Stilbens ähnlich ist (vgl. MOLINA, 1999), während das HOMO von Iminostilben und *N*-Methyl-Iminostilben überwiegend am Stickstoff lokalisiert ist (freies Elektronenpaar). Diese Ergebnisse lassen sich verallgemeinern: Dibenzazepine mit starken Elektronenakzeptoren am Azepinstickstoff haben ähnliche elektronische Grundzustandseigenschaften wie *cis*-Stilben. Das höchste besetzte MO wird fast ausschließlich durch das Stilbenfragment bestimmt. Dabei sind gewisse Abstufungen durchaus möglich. Das zeigen die Verbindungen **8** bzw. **21**, bei denen die Akzeptorwirkung offensichtlich schwächer ausgeprägt ist. Donorsubstituierte Dibenzazepine oder *N*-*H*-Verbindungen verhalten sich dagegen eher wie aromatische Amine. Durch die gefaltete Struktur des Siebenringes ist eine Konjugation des freien Elektronenpaares mit dem Stilbenteil der Moleküle kaum möglich, das heißt, der Aminteil und der Stilbenteil des Moleküls sind als Chromophore weitgehend voneinander getrennt.

Wie wirken sich nun die beschriebenen Substituenteneffekte auf die **spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften** der Moleküle aus? Wie bereits erwähnt, lassen sich die Iminostilbene aufgrund ihrer optischen Eigenschaften in zwei Gruppen einteilen: In die (gelb bis orange-gelb) gefärbten un- bzw. *N*-alkylsubstituierten und in die farblosen *N*-acylierten Derivate. Die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften kann man mit den Ergebnissen der MO-Analyse gut interpretieren. Die erste Gruppe zeigt eine langwellige Absorption, die bis ins Sichtbare reicht. Diese Bande entspricht dem Übergang eines Elektrons vom HOMO zum LUMO. Durch die Lokalisierung des HOMO am Stickstoff und des LUMO

im Bereich des Stilbenfragments lässt sich der Übergang als  $n\pi^*$ -Übergang klassifizieren. Bei der Lichtabsorption kommt es zu einer teilweisen Verschiebung von Elektronendichte vom Stickstoff in den Stilbenteil der Moleküle (intramolekularer charge-transfer). Für diesen Charakter der Absorption sprechen auch die spektroskopischen Befunde (5.2.3.1; S. 61). Die Bande hat erwartungsgemäß einen kleinen Extinktionskoeffizienten und zeigt eine hypsochrome Verschiebung beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel (negative Solvatochromie, s. Tab. 5-9). Da das freie Elektronenpaar des Stickstoffes energetisch relativ hoch liegt, ist auch die Differenz zwischen HOMO und LUMO klein. Die berechneten Energiedifferenzen (Tab. 5-21) zwischen HOMO und LUMO betragen 364 kJ/mol für **1** bzw. 384 kJ/mol für **4**, was größenordnungsmäßig gut mit den spektroskopischen Anregungsenergien übereinstimmt. Hier ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der gewählten Berechnungsmethode lediglich eine qualitative Diskussion dieser Energiedifferenzen erfolgen kann. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass diejenigen Verbindungen, die am Azepinstickstoff Wasserstoff oder Alkylgruppen tragen, durch ihre vergleichbare elektronische Struktur ähnliche Absorptionseigenschaften besitzen. Auch die nicht näher untersuchten Verbindungen *N*-Ethyl- (**6**), *N*-Benzyl-Iminostilben (**7**) sowie die Verbindungen **2**, **3** und **5** sind aufgrund ihrer spektralen Eigenschaften und den berechneten HOMO-LUMO-Energiedifferenzen zu dieser Gruppe zu zählen.

In den Absorptionsspektren der *N*-acylierten Verbindungen (s. 5.2.3.2; S. 64) fehlt diese langwellige Bande. Die Spektren sind durch zwei Absorptionen im UV mit Wellenlängen von ca. 285 nm und 235 nm geprägt, deren Lage praktisch unabhängig von der Art des *N*-Acylsubstituenten ist. Sowohl hinsichtlich der Bandenlage als auch der Absorptionsintensitäten besteht eine offensichtliche Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum des *cis*-Stilbens. Wie aus der MO-Analyse hervorgeht, verändert die elektronenziehende Acylgruppierung die spektralen Eigenschaften der Verbindungen dahingehend, dass der HOMO-LUMO-Übergang nun ein lokal angeregter Zustand des Stilbenfragmentes ist. Die Beteiligung des Azepinstickstoffes an dem Übergang ist dagegen zu vernachlässigen. Es handelt sich folglich um einen  $\pi\pi^*$ -Übergang, analog dem des *cis*-Stilbens. Das wird durch die experimentellen Daten gestützt: Verglichen mit Iminostilben findet man für die langwelligste Bande bei 285 nm deutlich größere Extinktionskoeffizienten (Tab. 5-11). Dagegen ist die Solvatochromie der Bande nur sehr schwach ausgeprägt und kann deshalb nicht zur Identifizierung des Anregungszustandes genutzt werden. Durch die Einbeziehung von zusätzlichen Substituenten in das chromophore System, wie z.B. weiteren Resten in der 10 Position bei **12**

und **13**, kommt es zu einer bathochromen Verschiebung der Bande bei 285 nm. Das spricht zusätzlich dafür, dass die Lichtabsorption im Stilbenchromophor erfolgt. Die Energiedifferenz zwischen den Grenzorbitalen ist bei den acylierten Verbindungen generell größer als beim Iminostilben und beträgt nach den Berechnungen 432 kJ/mol für **10** und 442 kJ/mol für **19**. Verglichen mit dem freien Elektronenpaar des Iminostilbens liegen die  $\pi$ -artigen HOMO dieser Verbindungen energetisch tiefer, so dass für die Anregung eines Elektrons mehr Energie erforderlich ist. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung mit den spektroskopischen Werten zu verzeichnen, wobei aus methodischen Gründen die exakten Anregungsenergien nicht zugänglich sind.

Zur Diskussion der photochemischen Eigenschaften müssen neben den Anregungsprozessen auch die verschiedenen Desaktivierungswege betrachtet werden. Zunächst soll hier auf die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen eingegangen werden. Aus der Serie der untersuchten Dibenzazepine zeigen lediglich die Verbindungen **8** und **9** eine bei Raumtemperatur messbare Fluoreszenz (s. 5.2.4; S. 68). Die Quantenausbeuten betragen 19 % (**8**) bzw. 9 % (**9**) und sind damit vergleichsweise niedrig. Dagegen beobachtet man bei tiefen Temperaturen (77 K) durch die weitgehende Einschränkung der Molekülbeweglichkeit bei weiteren alkylierten und acylierten Derivaten eine Emission (5.2.5; S. 71). Auch diese Emissionen können aufgrund ihrer spektralen Lage ( $393 < \lambda_{\text{Max}} < 423$  nm) einer Fluoreszenz zugeordnet werden (s. Abb. 5-15). Bei den *N*-alkylierten Verbindungen **4** bis **7** konnten neben der Fluoreszenz auch langwellige Emissionen ( $\lambda_{\text{Max}} > 500$  nm, Abb. 5-13) mit einer Lebensdauer im Mikrosekundenbereich beobachtet werden, die einer Phosphoreszenz zugeordnet wurden. Selbst bei tiefen Temperaturen sind allerdings die Phosphoreszenzquantenausbeuten mit Werten von maximal 5 % sehr niedrig. Diese Resultate verdeutlichen, dass die physikalische Desaktivierung angeregter Singulettzustände über Fluoreszenzemission bzw. *intersystem crossing* in den Triplettzustand bei den Dibenzazepinen nur eine geringe Rolle spielt. Sowohl geringe *ISC*-Quantenausbeuten, als auch geringe Fluoreszenzquantenausbeuten bei Raumtemperatur sind generell typisch für Stilbene und stilbenoide Verbindungen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei Stilbenen die geringen Emissionsquantenausbeuten eine Folge von schnellen Relaxationsprozessen auf den angeregten Singulett- bzw. Triplett-Hyperflächen sind (s. Schema 2-1). Die dort mögliche Rotation um die olefinische C-C-Bindung ist allerdings bei den Dibenzazepinen aufgrund der Einbindung des Chromophors in den Siebenringheterocycclus nicht problemlos möglich. Neben einer Verdrehung um diese Bindung sind hier mit großer Wahrscheinlichkeit die erwähnten Ringinversionsprozesse für die konkurrierende strahlungs-

lose Desaktivierung verantwortlich. Warum die Verbindungen **8** und **9** - anders als die übrigen Vertreter - bei Raumtemperatur fluoreszieren, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Ein Einfluss von sterischen Effekten auf die Ringinversion, die zu einer eingeschränkten Molekülflexibilität und dadurch zu höheren Emissionsquantenausbeuten führen könnte, scheidet sicherlich bei der wenig raumbeanspruchenden Cyano- (**8**) bzw. Formylgruppe (**9**) aus. Vermutlich handelt es sich hier um einen elektronischen Effekt. Einen Hinweis darauf erhält man aus den Absorptionsspektren. So ist bei **8** eine Schulter an der intensitätsstarken Bande bei 285 nm erkennbar (Abb. 5-6), die auf einen  $n\pi^*$ -Übergang hindeutet. Durch die sehr geringe Energiedifferenz dieser intensitätsschwachen Bande zur benachbarten  $\pi\pi^*$ -Bande des Stilbenchromophors könnte es hier zu einer Mischung verschiedener Anregungszustände und in der Folge zu einem verändertem Desaktivierungsverhalten kommen. Dafür spricht auch die große *Stokes*-Verschiebung zwischen Absorption und Emission bei **8** und **9**. Als Ursache gibt *Meier* (1992) Unterschiede in den Polarisationsgraden von Absorption und Emission an. Eine endgültige Klärung der Situation könnten hier Berechnungen der elektronischen Anregung unter expliziter Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten bzw. zusätzliche Messungen des Polarisationsgrades bringen.

Weiterhin wurde versucht, mittels Laserblitzlichtspektroskopie (s. 5.2.6; S. 74) Informationen über den Einfluss der Molekülstruktur auf die *ISC*-Quantenausbeute sowie auf die Eigenschaften von Iminostilben-Triplettzuständen zu erhalten. Bei direkter Laseranregung konnte allerdings lediglich bei *N*-Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben **22** eine transiente Triplettabsorption beobachtet werden. Im Falle von **22** ist das Auftreten eines Triplettzustandes trivial, da die Benzophenoxy-Einheit im Molekül vom Stilbenchromophor getrennt ist und selbst eine hohe *ISC*-Rate aufweist. Daneben zeigten lediglich **16** und **17** schwache transiente Absorptionen. Für die Mehrzahl der untersuchten Verbindungen sind die *ISC*-Quantenausbeuten hingegen ausgesprochen niedrig, so dass eine direkte Populierung der Triplettzustände ineffizient ist.

Dagegen findet eine effiziente Triplettenergieübertragung von Sensibilisatoren wie Benzophenon, Acetophenon und Aceton auf alle Dibenzazepine statt, wie in den Blitzlichtexperimenten gezeigt werden konnte. Die Triplettnatur der transienten Absorptionen konnte experimentell gesichert werden. Bemerkenswert sind die relativ langen Lebensdauern im Bereich von 10 - 25  $\mu$ s bei der Sensibilisierung mit Benzophenon in Acetonitril (Tab. 5-15). Die Unterschiede in der Effizienz der Energieübertragung in Abhängigkeit von der Molekülstruktur sind nur schwach ausgeprägt, wie ein Vergleich der ermittelten Lebensdauern und Löschkon-

stanten zeigt. Die Triplettensensibilisierung erfolgt also bei allen untersuchten Dibenzazepinderivaten und ist vollkommen unabhängig vom Substitutionsmuster. Lediglich bei den bromsubstituierten Verbindungen **3** und **5** sind die Lebensdauern entweder verkürzt (mit Benzophenon in Acetonitril) oder es wurde überhaupt kein Transient beobachtet (Aceton). Das ist die Folge von schnelleren strahlungslosen Desaktivierungsprozessen durch den inneren Schweratomeffekt des Broms im Molekül. Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, dass sich der Effekt bei den un- bzw. *N*-alkylsubstituierten Verbindungen (**3**, **5**) auswirkt, bei der *N*-acylierten Verbindung **11** dagegen nicht. In Kontrollexperimenten konnte weiterhin gezeigt werden, dass das Triplettenergieniveau des Donors größer als 226 kJ/mol sein muss, da eine Energieübertragung beispielsweise mit Acridin ( $E(T_1) = 190$  kJ/mol) nicht mehr erfolgt. Mit den Experimenten konnten die Literaturangaben (YAMAMOTO, 1987) hinsichtlich der Triplettenergieübertragung, der Lebensdauer und des Triplettenergieniveaus von Iminostilbenderivaten bestätigt und ergänzt werden.

Die beschriebenen Unterschiede in den Anregungszuständen wirken sich nicht nur auf die spektroskopischen, sondern auch auf die chemischen Eigenschaften aus. Untersucht man deren **Reaktivität in der  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition**, so erkennt man einen direkten Zusammenhang zwischen den spektralen Eigenschaften einerseits und der Tendenz zur Cyclodimerisierung andererseits. Die Stammverbindung Iminostilben sowie alle *N-H*- bzw. *N*-Alkylverbindungen ( $n\pi^*$ -Anregung), die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind in der Cycloadditionsreaktion nicht reaktiv. Das gilt sowohl für die direkte Anregung in Lösung (5.4.1; S. 95) und als Feststoff (5.4.4; S. 102), als auch für die triplettensensibilisierte Bestrahlung (5.4.2; S. 98). Im Gegensatz dazu findet die Dimerisierungsreaktion bei *N*-Cyano-Iminostilben und den *cis*-stilbenartigen *N*-acylierten Dibenzazepinen statt ( $\pi\pi^*$ -Anregung). Die unterschiedliche photochemische Reaktivität kann also, analog zur Lichtabsorption, als Konsequenz der andersartigen Anregungszustände dieser beiden Substanz-Gruppen interpretiert werden.

Von den *N-H*- bzw. *N*-Alkylverbindungen konnten keine Photodimere erhalten werden. Hier kommt es bei der Bestrahlung in mehr oder weniger starkem Ausmaß zum Abbau des Dibenzazepinsystems unter Bildung von Acridin sowie verschiedenen Acridinderivaten. Aufgrund des Produktspektrums kann die Acridinbildung der von *Bendall* et al. (1972) formulierten Ringverengungsreaktion zugeordnet werden. Diese Abbaureaktion ist für die Verbindungen mit  $n\pi^*$ -Absorption charakteristisch und tritt sowohl bei der direkten als auch bei der sensibilisierten Bestrahlung auf. Infolge des intramolekularen *charge-transfer*-Charakters der lang-

welligen Absorptionsbande kommt es bei der Lichtabsorption zu einer Ladungsverschiebung vom Aminteil in den Stilbenteil der Moleküle. Die dabei entstehenden radikalischen Intermediate könnten nun, ähnlich wie von *Bendall* formuliert, weiter reagieren. Eine genaue Analyse dieser Abbaureaktion wird durch mehrere Faktoren erschwert. Einerseits können die zunächst entstandenen Acridinverbindungen photochemische Sekundärreaktionen eingehen, so dass eine Unterscheidung zwischen primär gebildeten und sekundär entstandenen Photoreaktionsprodukten nicht ohne weiteres möglich ist. Zum anderen ist bei den *N-H-* bzw. *N-Alkylderivaten* zu beachten, dass die langwellige  $n\pi^*$ -Absorption dieser Verbindungen deren selektive Anregung bei Sensibilisierungsexperimenten verhindert. Eine alleinige Anregung des Sensibilisators durch die Verwendung von Kantenfiltern ist hier, anders als bei den acylierten Iminostilbenen, nicht möglich, da Sensibilisatoren mit geeigneter Donorcharakteristik ebenfalls in diesem Wellenlängenbereich absorbieren ( $\lambda > 320$  nm). In Lösung kann lediglich mit einem großen Überschuss an Sensibilisator gearbeitet werden, von dem der Großteil des eingestrahltten Lichtes absorbiert wird. Interessant ist, dass bei den Feststoffbestrahlungen dieser Derivate weniger Nebenprodukte gebildet werden als bei der Bestrahlung in Lösung. Obwohl unter den Bestrahlungsbedingungen ein Zutritt von Luftsauerstoff möglich war, fehlen im Feststoff die Protonen aus dem Lösungsmittel, welche die Abbaureaktionen katalysieren. Das bestätigt indirekt noch einmal die Annahme, dass eine Übereinstimmung mit dem von *Bendall* postulierten Mechanismus besteht. Auf detaillierte Untersuchungen zum Mechanismus der Acridinbildung wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

In der Photochemie von *N*-acylierten Dibenzazepinen sind drei Reaktionskanäle von Bedeutung, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll. Neben der photochemischen Cycloaddition finden als Nebenreaktionen einerseits Acridinbildung sowie andererseits die Bildung von *Photo-Fries*-Produkten statt. Für die Bildung der Nebenprodukte konnte auf das von *Abraham* (1988 (1)) aufgestellte Reaktionsschema (s. Schema 2-10) zurückgegriffen werden, das als Grundlage für die Diskussion dienen kann. Als gemeinsames Merkmal der Nebenproduktbildung erfolgt zunächst die photochemische Homolyse der C-N-Bindung. Das ist der erste Schritt einer *Photo-Fries*-Reaktion, die *Abraham* et al. dem angeregten Singulettzustand zuschreiben. Hier besteht eine Analogie zur Photochemie von *N*-Acetyl-Carbazol und *N*-Acetyl-Diphenylamin (SHIZUKA, 1970) sowie *N*-Acyl-Benzocarbazolen (ZANDER, 1981). Bei diesen Verbindungen erfolgt die Homolyse der C-N-Bindung unter Bildung des entsprechenden Radikalpaars als photochemischer Primärschritt aus dem niedrigsten angeregten Singulettzustand. Die Acylfragmente wandern nun zu unterschiedlichen Positionen an den Ben-

zoresten, so dass am Aromaten acylierte Dibenzazepine gebildet werden. Die gebildeten *Photo-Fries*-Produkte konnten von *Abraham* et al. (1988 (1)) aus den Bestrahlungslösungen isoliert werden. Daneben kommt es durch die Möglichkeit von Radikalrekombinationen (Reaktionen untereinander, mit dem Lösungsmittel, mit Sauerstoff) zur Bildung von zahlreichen weiteren Nebenprodukten. Durch die bei der Reaktion entstandene freie *N-H*-Funktion verfärben sich die Bestrahlungslösungen gelb ( $n\pi^*$ -Übergang, analog Iminostilben), was von *Yamamoto* (1987) als Beweis für diesen Reaktionsweg angeführt wird. Bei den durchgeführten Bestrahlungen wurde ebenfalls eine Verfärbung der zuvor farblosen *N*-Acyl-Dibenzazepinlösungen beobachtet; auf eine Isolierung der Nebenprodukte wurde jedoch verzichtet. Das im Primärschritt der Homolyse gebildete Aminiumradikal bzw. die nach Wasserstoffanlagerung entstandenen *N-H*-Verbindungen können entsprechend dem *Bendallschen* Ringverengungsmechanismus zu Acridinen weiterreagieren. Das Ablaufen von Nebenreaktionen ist sowohl abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen als auch von der Struktur der Edukte. So findet man bei der Bestrahlung von *N*-Acetyl-Iminostilben **10** ( $c = 0.01$  mol/l) unter ansonsten identischen Bestrahlungsbedingungen im protischen Methanol die Nebenprodukte zu über 35 %, in Acetonitril zu etwa 28 % und im aprotischen Cyclohexan nur ca. 5 % Nebenprodukte. Wie bereits erwähnt, erhält man bei der Bestrahlung der Feststoffe generell weniger Nebenprodukte als bei der Bestrahlung in Lösung. Ferner beobachtet man eine Zunahme der Nebenprodukte bei längeren Bestrahlungszeiten sowie bei niedrigeren Ausgangskonzentrationen. Neben den bereits geschilderten Nebenreaktionen kommt es bei den Bestrahlungen in unterschiedlichem Ausmaß auch zur Bildung von oligomeren/polymeren Verbindungen, die GC/MS-analytisch durch ihre hohen Molmassen nachweisbar sind. Aus der Reihe der acylierten Dibenzazepine neigen insbesondere *N*-Formyl- (**9**), *N*-Chlorcarbonyl- (**20**) und *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben (**19**) zu Nebenreaktionen, was sicherlich die Folge einer leichteren C-N-Bindungsspaltung bei diesen Verbindungen ist.

Die jeweiligen Photodimere konnten von *N*-Cyano- (**8**) und den *N*-Acyl-Iminostilbenen (**9**, **10**, **14**, **16-22**) bei direkter und sensibilisierter Bestrahlung in Lösung erhalten werden. Die Dimerausbeuten hängen sowohl von den Bestrahlungsbedingungen als auch von molekülspezifischen Eigenschaften ab. Sehr niedrige Dimerausbeuten findet man, unabhängig von den Reaktionsbedingungen, bei der Bestrahlung von *N*-Cyano- (**8**), *N*-Formyl- (**9**) und den *N*-Aroyl-Iminostilbenen **16** bis **18**. Bei diesen Verbindungen wird offenbar eine effiziente Dimerisierung durch konkurrierende Desaktivierungsprozesse verhindert. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass bei den Aroylverbindungen möglicherweise lokal angeregte Zustände der A-



rylreste eine Rolle spielen, welche die Photochemie des gesamten Moleküls beeinflussen können. Eine sichere Aussage dazu kann jedoch nicht gemacht werden. Bei der Verwendung von Triplettensensibilisatoren nimmt sowohl der Umsatz als auch die Dimerausbeute bei gleicher Ausgangskonzentration zu. Dieser Trend ist generell bei allen untersuchten Verbindungen nachweisbar. Wie die Ergebnisse zeigen, ist die Triplettensensibilisierung sowohl mit Aceton (das zugleich als Lösungsmittel diente), als auch mit Benzophenon in Acetonitril möglich. Auch die Verbindungen **19** bis **21** ergaben bei der direkten Bestrahlung in Acetonitril relativ niedrige Dimerausbeuten ( $\leq 10\%$ ), die durch die Verwendung von Aceton auf ca. 30 % (**20**), bzw. ca. 60 % (**19**, **21**) gesteigert werden konnten. Besonders hohe Dimerausbeuten wurden im Allgemeinen bei der Bestrahlung von *N*-Acetyl- (**10**), *N*-Propionyl- (**14**) und *N*-Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben (**22**) erzielt. Das war lediglich bei **22** zu erwarten, da durch die im Molekül vorhandene Benzophenoxy-Einheit eine direkte Besetzung des Triplettzustandes möglich wird (intramolekulare Triplettenergieübertragung). Die Dimerisierung von **22** erfolgte so bei Ausgangskonzentrationen von  $c = 0.1$  mol/l in Acetonitril und Aceton bzw.  $c = 0.01$  mol/l in Acetonitril beinahe quantitativ. Die Möglichkeit einer intramolekularen Triplettenergieübertragung scheidet dagegen bei **10** und **14** aus.

Am Beispiel von *N*-Acetyl-Iminostilben **10** konnte gezeigt werden, wie sich Umgebungseinflüsse auf die Dimerisierung bei direkter Bestrahlung auswirken (5.4.3). Es zeigte sich, dass die Reaktion sowohl konzentrations- als auch lösungsmittelabhängig ist. In konzentrierten Acetonitril-Lösungen ( $c > 0.01$  mol/l) überwiegt die Dimerisierung. Bei niedrigeren Konzentrationen ( $c = 0.001$  mol/l) wurde in Acetonitril dagegen kein Dimer, sondern lediglich Zersetzung nachgewiesen. Es ist also von einer Konkurrenz zwischen Dimerisierung und den beschriebenen Nebenreaktionen (nach primärer C-N-Homolyse) auszugehen. Zu beachten ist weiterhin, dass die Dimerausbeute nicht unmittelbar mit der Eduktkonzentration korreliert. Vergleicht man zum Beispiel die Dimerausbeuten bei der Ausgangskonzentration  $c = 0.1$  mol/l und  $c = 0.01$  mol/l (Faktor 10), so beobachtet man für **10** in Acetonitril lediglich einen Rückgang der Ausbeute von über 80 % auf etwas über 50 % (Faktor ca. 1.5). Analoge Ergebnisse wurden in Cyclohexan erzielt. Auch hier geht die Produktausbeute um den Faktor 1.5 zurück, während gleichzeitig die Ausgangskonzentration um den Faktor 10 abnimmt.

Welchen Einfluss Triplettensensibilisatoren bzw. -löscher auf die Dimerausbeuten haben, zeigten weitere Bestrahlungsversuche mit **10** in Cyclohexan. Die Ausgangskonzentration betrug in allen Versuchen  $c = 0.01$  mol/l, die Bestrahlungszeit 300 min, so dass die Dimerausbeuten unmittelbar miteinander verglichen werden können. In einer argongesättigten Lösung konnte

bei der Bestrahlung ( $\lambda > 280$  nm) das Dimer zu 34 % erhalten werden. Mit einem Zusatz von Benzophenon (5facher Überschuss) erhielt man bei vorwiegender Anregung des Sensibilisators ( $\lambda > 335$  nm) das Dimer zu über 70 %. Bei der Anwesenheit von Luftsauerstoff in den Bestrahlungslösungen, der als Triplettlöcher fungiert, verringert sich dagegen die Dimerausbeute auf 19 %. Setzt man 1,3-Cyclohexadien als Löcher zu, ist in der Bestrahlungslösung NMR-spektroskopisch kein Dimer mehr nachzuweisen.

Ein Vergleich der Feststoffbestrahlungen mit den Lösungsbestrahlungen ist nur mit Einschränkungen möglich. Wie schon in den Lösungsbestrahlungen sind auch hier die *N-H*- bzw. *N*-Alkylverbindungen unreaktiv. Auch als Feststoff findet man die höchsten Dimerausbeuten bei *N*-Propionyl- (**14**) und *N*-Benzophenoxycarbonyl-Iminostilben (**22**). Mäßig hohe Ausbeuten wurden auch bei **8**, **10** und **19** erhalten. Dagegen ist die Ausbeute bei der Bestrahlung von *N*-Formyl- (**9**) und den *N*-Aroyl-Iminostilbenen **16** bis **18** wie schon in Lösung sehr niedrig. Da Lösungsmittleffekte ausgeschlossen werden können, sind in unterschiedlichem Maße konkurrierende Desaktivierungsprozesse für diese Unterschiede verantwortlich. Daneben spielt bei Photoreaktionen im Feststoff auch die Lage der Moleküle im Kristall und der Abstand der reaktiven Doppelbindungen eine Rolle.

Die dargestellten Ergebnisse zur direkten Bestrahlung und Feststoffbestrahlung stehen im Widerspruch zu Literaturangaben, die von der ausschließlichen Bildung der Dimere aus dem Triplettzustand heraus ausgehen (YAMAMOTO, 1987; ABRAHAM, 1988 (1)). Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, sind die ISC-Raten der meisten Iminostilbene jedoch verschwindend gering, so dass bei der direkten Bestrahlung keine Triplettzustände populiert werden können (außer bei **22**). Zur Klärung dieser Frage müssen weitere Ergebnisse berücksichtigt werden.

Aus der **Stereochemie der gebildeten Photoprodukte** erhält man meist einen Hinweis auf den zur Reaktion führenden Anregungszustand. In Übereinstimmung mit Literaturangaben zum *N*-Acetyl-Iminostilben-Dimer (YAMAMOTO, 1986; HARDING, 1983) zeigen auch die Photodimere von *N*-Cyano- (**8-D**) und *N*-Benzoyl-Iminostilben (**16-D**) in den Röntgenstrukturen eine *anti*-Konfiguration am Cyclobutanring (5.4.5.3), was in der Literatur mit einer Reaktion aus dem Triplettzustand erklärt wird. Insofern war die Anwesenheit von zwei NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Isomeren bei der Dimerisierung der *N*-acylierten Iminostilbene zunächst überraschend. Man findet in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Derivate zwei unabhängige AA'BB'-Kopplungsmuster (s. Abbn. 5-29, 5-30). Die getrennten Signalsätze verschwinden bei höheren Temperaturen und man erhält oberhalb der Koaleszenztemperatur ein

einziges, wesentlich einfacheres Spektrum (Abb. 5-32). Diese Ergebnisse lassen folgende Schlussfolgerungen zu: Da durch die Temperierung keine Veränderung der Produktkonfiguration erfolgen kann, ist die Anwesenheit von zwei unterschiedlich konfigurierten Photoadditionsprodukten (*syn*- und *anti*-) ausgeschlossen. Die Ursache für das Auftreten von Isomeren ist ein temperaturabhängiger Prozess, der bei Raumtemperatur nur sehr langsam abläuft und zu zwei unabhängigen Signalsätzen im Spektrum führt. Oberhalb der Koaleszenztemperatur verläuft der Prozess hingegen schnell, so dass NMR-spektroskopisch nur die Signale eines einzigen Produktes zu erkennen sind. Desweiteren ist das Isomerenverhältnis lediglich vom Edukt, nicht aber von den Bestrahlungsbedingungen abhängig. Auffällig ist, dass beim Dimer von *N*-Cyano-Iminostilben (**8-D**) auch bei Raumtemperatur nur ein einzelner Signalsatz im Spektrum beobachtet wird (Abb. 5-28). Die bei Raumtemperatur beobachteten Kopplungsmuster sowie die Ergebnisse der Spektrensimulation (Abb. 5-31) legen nahe, dass es sich bei allen Produkten um *anti*-Dimere handelt. In Analogie zu den NMR-Untersuchungen der Photoedukte (s. 5.2.1) ist durch den partiellen Doppelbindungscharakter der Amidbindung eine freie Rotation um diese Bindung nicht mehr möglich. Die Protonen an C10 und C11 (bzw. C10' und C11') sind daher magnetisch nicht mehr äquivalent, sondern bilden ein Vierspinsystem, was zu den beschriebenen AA'BB'-Kopplungsmustern in den Spektren führt. Die aus dem Koaleszenzverhalten ermittelte freie Aktivierungsenthalpie von ca. 72 kJ/mol liegt im erwarteten Bereich für Rotationen um C-N-Bindungen in Amiden. Für *N,N*-Dimethylformamid wird in der Literatur ein Wert von  $87.5 \pm 0.8$  kJ/mol angegeben (FRIEBOLIN, 1992). Wie bei den Edukten (s. oben) ist auch bei den Dimeren von einem kombinierten Prozess aus Amidrotation und Ringinversion auszugehen. Bei Raumtemperatur kann in Lösung demnach die Anwesenheit von zwei NMR-spektroskopisch unterscheidbaren *anti*-konfigurierten Rotameren angenommen werden, deren Strukturen in Abb. 6-4 schematisch dargestellt sind. Solche Rotamere wurden bereits für andere Photodimere beschrieben (HILGEROTH, 1999). Das *E*-Isomer entspricht der Struktur im Kristall (Abb. 6-4, rechts). Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum, welches im Zentrum des Vierringes liegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals **Berechnungen zu Molekülstrukturen von Iminostilben-Dimeren** durchgeführt. Untersucht wurde das *N*-Acetyl-Iminostilben-Dimer **10-D**, wobei eine Minimumstruktur anhand einer Kristallstruktur von Yamamoto (1986) validiert werden konnte. Als energetisch günstigste Anordnung wurde die auch in der Kristallstruktur gefundene kompakte *E-anti*-Form erhalten (Abb. 5-36, oben). Die entsprechende *Z*-Form ist nur unwesentlich energiereicher. Dagegen beträgt die Energiedifferenz zur energetisch güns-

tigsten Form des *syn*-Dimers (Abb. 5-36, unten) mehr als 58 kJ/mol. Andere Anordnungen der Dibenzazepinringe im *syn*-Dimer führen zu einem weiteren Anstieg der Energiedifferenz. Der hohe Energieinhalt des *syn*-Dimers ist die Folge der starren und engen Geometrie des Cyclobutanringes und der typischen Faltung des Dibenzazepinsystems.

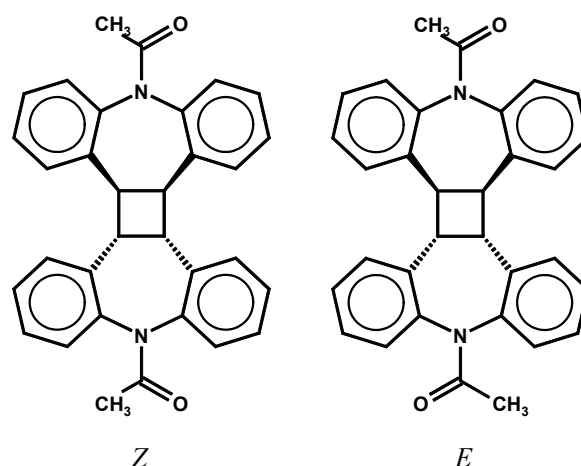


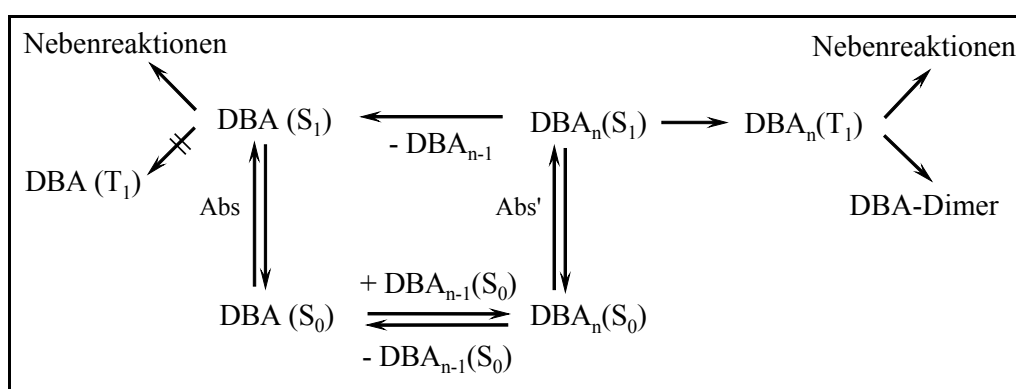
Abbildung 6-4: NMR-spektroskopisch unterscheidbare Rotamere von 10-D

Auf diese Weise kommt es zu einer räumlichen Nähe zwischen den beiden voluminösen Dibenzazepinen des Dimers. Ob bei der Dimerisierung zunächst auch das *syn*-Dimer gebildet wird, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Es ist davon auszugehen, dass dieses Isomer selbst bei Raumtemperatur nicht stabil ist und wieder in die Edukte zerfällt. Auch die Bildung eines *syn*-Excimeren als reaktive Zwischenstufe (analog zur Dimerisierung von *trans*-Stilben, Kap. 2.2) ist aus diesem Grund mit Sicherheit auszuschließen. Bei der Photodimerisierung von Dibenzazepinen werden deshalb in allen Fällen lediglich die *anti*-konfigurierten Dimere isoliert. Man kann demzufolge aus der Stereochemie der Photoprodukte nicht unmittelbar auf den Mechanismus der Dimerenbildung schließen, da der Energieunterschied zwischen den beiden möglichen Isomeren zu groß ist.

Für den **Mechanismus der Photodimerisierung** von Dibenzazepinen bieten sich zwei Erklärungsansätze an:

- a) Folgt man den Aussagen in der Literatur und nimmt die Bildung der Dimere über den Triplettzustand an, so müssen Möglichkeiten vorhanden sein, auch ohne externe Triplettsensibilisierung in den reaktiven Triplettzustand zu gelangen. Wie bereits erwähnt, sind die *inter-system crossing*-Quantenausbeuten für die meisten Derivate ausgesprochen niedrig. Auf diese Weise sollten bei der direkten Bestrahlung bzw. Feststoffbestrahlung keine Dimere gebildet werden. Aufgrund der dargestellten Konzentrationsabhängigkeit bei der direkten Bestrahlung in Lösung ist es vorstellbar, dass es in konzentrierten Lösungen zur Ausbildung von Molekül-

aggregaten ( $\text{DBA}_n$ , Schema 6-1) kommt, die ihrerseits durch eine höhere *intersystem crossing*-Quantenausbeute in einen reaktiven Triplettzustand ( $\text{DBA}_n(\text{T}_1)$ ) gelangen. Molekül-assoziate im Grundzustand sind von *trans*-Stilben (CATALAN, 2000) und stilbenartigen Molekülen (SCHNORPFEIL, 2001) bekannt und wurden auch für einige substituierte Stilbene nachgewiesen (WHITTEN, 1993). Die Dimerisierung von *trans*-Stilben verläuft über ein nicht-emittierendes Singulett-Excimer. Im Falle der Dibenzazepine konnten Assoziate allerdings spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. So finden sich weder in den Absorptions- noch in den Fluoreszenzspektren Hinweise auf Aggregationseffekte. Diese sollten sich bei hohen Konzentrationen durch Veränderung in den Spektren, wie Verschiebung von Bandenmaxima oder zusätzliche Peaks, bemerkbar machen. Einschränkend muss hier bemerkt werden, dass bei Raumtemperatur lediglich *N*-Cyano- und *N*-Formyl-Iminostilben ausreichend fluoreszieren und die Fluoreszenz-Untersuchungen daher auf diese Verbindungen beschränkt blieben. Auch für die Laserblitzlichtspektroskopie sind hochkonzentrierte Lösungen nicht geeignet, so dass auf diesem Wege keine experimentellen Ergebnisse über eventuelle Veränderungen der ISC-Raten in konzentrierten Lösungen zugänglich waren.

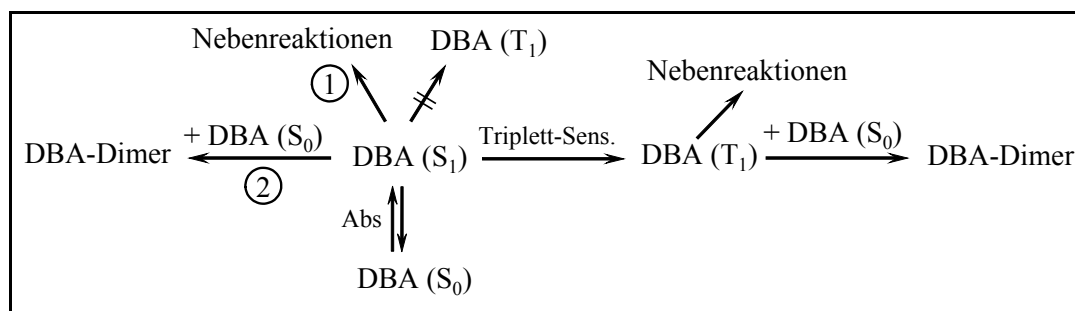


**Schema 6-1:** Photoprozesse von *N*-acylierten Dibenzazepinen (DBA) nach Variante (a) mit  $n = 2, 3, \dots$

Die in den NMR-Spektren der Aroylverbindungen aufgetretenen Bandenverbreiterungen können ebenfalls nicht als Beweis für eine Aggregation dienen, da keine Korrelation mit den hier gefundenen geringen Dimerausbeuten beobachtet wird. Es handelt sich eher um die Folge einer eingeschränkten Molekülbeweglichkeit durch die voluminösen Benzoyl- bzw. Naphthoyl-Reste. Bei der Diskussion von Aggregationseffekten ist weiterhin zu berücksichtigen, dass in allen Fällen lediglich die *anti*-konfigurierten Photodimere nachgewiesen wurden. Aggregate, die ausschließlich zu diesen Produkten führen, sind aber sehr unwahrscheinlich. Insgesamt konnte ein experimenteller Beleg für das Auftreten von Aggregationseffekten nicht erbracht werden. Zu berücksichtigen ist außerdem, dass z. B. über Triplett-Excimere und de-

ren Photochemie aus der Literatur bislang nur wenig bekannt ist. Ein stichhaltiger Beweis für einen Reaktionsverlauf entsprechend dem Schema 6-1 ist demnach nicht möglich.

b) Eine weitere Erklärungsmöglichkeit beruht auf der Tatsache, dass bei den *N*-acylierten Verbindungen neben der Dimerisierung weitere Nebenreaktionen sowie strahlungslose Desaktivierung stattfinden (Schema 6-2). Da es sich bei den Nebenreaktionen um monomolekulare Reaktionen handelt, die Dimerisierung dagegen eine bimolekulare Reaktion ist, würde man von vornherein ein konzentrationsabhängiges Produktspektrum erwarten. In verdünnten Lösungen werden monomolekulare Reaktionen schneller ablaufen als bimolekulare. So sollte in verdünnten Lösungen neben der strahlungslosen Desaktivierung insbesondere die C-N-Homolyse als Singulettreaktion erfolgen, was auch gefunden wurde. Daran können sich, wie oben gezeigt, weitere monomolekulare Abbaureaktionen (Acridinbildung) anschließen (Schema 6-2, Weg 1). Hier ist zu beachten, dass für die Ringverengungsreaktion zum Acridin Protonen aus dem Lösungsmittel vorhanden sein müssen, was die vermehrte Bildung von Nebenprodukten in Acetonitril bzw. Methanol gegenüber Cyclohexan erklären würde. In konzentrierten Lösungen besteht nun auch die Möglichkeit zur (bimolekularen) Dimerisierung. Diese Reaktion sollte demnach bei der direkten Bestrahlung sowie im Festkörper über den angeregten Singulettzustand verlaufen (Schema 6-2, Weg 2).



**Schema 6-2:** Photoprozesse von *N*-acylierten Dibenzazepinen (DBA) nach Variante (b)

Wie die Ergebnisse zeigen, ist allerdings die Effizienz der Singulett-dimerisierung gering. Sie wird durch eine leichte C-N-Homolyse der Photoedukte und anschließendem Abbau, durch Fluoreszenz, aber auch durch eine effiziente strahlungslose Desaktivierung weiter verringert. Da die Bildung des *syn*-Isomers energetisch sehr ungünstig ist (vgl. 5.4.5.2; S. 113), kommt es auch bei der Singulettreaktion zur ausschließlichen Bildung des *anti*-Isomers.

Als zweiter Reaktionsweg kommt die triplettensensibilisierte Reaktion zu den Dimeren in Betracht, die ebenfalls zu den *anti*-konfigurierten Produkten führt. Die Struktur der Produkte

kann also nicht zur Charakterisierung des Reaktionsweges herangezogen werden. Die triplett-angeregten Moleküle besitzen eine längere Lebensdauer, so dass die Dimerisierung deutlich besser mit monomolekularen Nebenreaktionen konkurrieren kann. Für diese Annahme spricht die Tatsache, dass in allen Fällen bei den triplettsensibilisierten Experimenten höhere Ausbeuten erzielt wurden als bei der gleichen Ausgangskonzentration im Singulettfall. In welcher Weise die Nebenreaktionen aus dem Tripletzustand ablaufen, kann nicht gesagt werden.

Die Dibenzazepine zeigen insgesamt ein komplexes photochemisches Reaktionsverhalten. Neben der Molekülstruktur haben äußere Faktoren einen großen Einfluss auf den Ablauf der Photoreaktion. Das führt im Einzelfall zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Zuordnung von Photoprodukten zu den entsprechenden Reaktionskanälen. Der Mechanismus der Dimerisierung kann mit den hier vorgestellten Ergebnissen nicht zweifelsfrei geklärt werden. Dimerisierungsreaktionen, die sowohl aus dem Singulett- als auch aus dem Tripletzustand heraus möglich sind, wurden bereits für zahlreiche Verbindungen nachgewiesen. Das widerspricht jedoch im Falle der Dibenzazepine der bisherigen Literaturmeinung. Dennoch scheinen die Ergebnisse eher für die zuletzt dargestellte Variante zu sprechen, auch wenn einige Details weiter offen bleiben.

### 6.3 Dibenzazepine als Solubilisate in micellaren Tensidlösungen

Über die Eigenschaften von Dibenzazepinen als Solubilisate in Micellen lagen bislang aus der Literatur keine Ergebnisse vor. Für die Untersuchungen wurden fünf verschiedene Dibenzazepinderivate ausgewählt und in Lösungen des nichtionischen Tensides Triton X-100 sowie des kationischen Tensides CTAB gelöst. Man beobachtet in beiden Tensiden eine starke Viskositätszunahme bei der Solubilisierung von *N*-Benzoyl- (**16**) und *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben (**19**) mit steigender Solubilisatkonzentration, das heißt, diese Verbindungen sind rheologisch aktiv. Die stärkste Wirkung zeigt die *N*-Trifluorverbindung **19**. Im Vergleich zu den reinen Tensidlösungen findet man hier bei einer Solubilisatkonzentration von 30 mmol/l eine mehr als 70 fach (CTAB) bzw. mehr als 3 fach höhere Viskosität (Triton). Als Ursache für dieses Verhalten sind Änderungen in der Micellform und -größe sowie der Hydratstruktur verantwortlich (WOLFF, 1991). Die Änderungen hängen dabei sowohl von der Molekülgröße (bei **16**) als auch von spezifischen Eigenschaften der Solubilisate ab, wie der Vergleich der *N*-Acetyl- und der *N*-Trifluoracetyl-Verbindung zeigt. Ausgeprägte rheologische Effekte wurden auch bei der Solubilisierung von fluorhaltigen Anthracenderivaten in CTAB-Micellen gefunden (BOTT, 1994). Bei den übrigen hier untersuchten Verbindungen sind die rheologischen Effekte schwächer ausgeprägt (**9**, **10**) bzw. es wird überhaupt keine Veränderung in den Viskositäten beobachtet (**21**). Die bei Carbamazepin **21** vorhandene Harnstoffstruktur wirkt hier als sog. Strukturbrecher und verhindert die Ausbildung von geordneten Strukturen des Hydratwassers an der Micelloberfläche, die für die Viskositätserhöhung mit verantwortlich gemacht werden (WOLFF, 1991). Carbamazepin sollte sich auch in Zellmembranen ähnlich verhalten und deren Viskosität und Fluidität nicht wesentlich verändern. Weitergehende Untersuchungen zum Einfluss der Solubilisate auf die Micellstruktur wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

Bei der Bestrahlung von solubilisierten Iminostilbenen (**16**, **19**, **21**) kommt es bereits nach kurzen Bestrahlungszeiten zu photochemischen Reaktionen. Aufgrund der Verfärbungen der Bestrahlungslösungen von **16** und **19** ist davon auszugehen, dass es sich in der Hauptsache um die bereits beschriebenen Reaktionen (*Photo-Fries*, Acridinbildung) handelt. Wahrscheinlich finden dabei auch Reaktionen mit den Tensidmolekülen statt. Zumindest bei der Bestrahlung von *N*-Trifluoracetyl-Iminostilben **19** in CTAB-Micellen konnten daneben in geringen Mengen die NMR-Signale des Photodimers in den Rohproduktspektren identifiziert werden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass auch unter diesen Bedingungen lediglich das *anti*-Dimer entsteht, da bei Dimerisierungsreaktionen in Micellen aufgrund des Orientierungsef-



fektes (s. 2.4; S. 34) vielfach das *syn*-Dimer bevorzugt gebildet wird. Eine Viskositätsveränderung der Lösungen durch die Bestrahlung („photorheologischer Effekt“) konnte im Bestrahlungszeitraum nicht festgestellt werden.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei Dibenzazepin-Heterocyclen untersucht. Es sollte erforscht werden, wie sich Substituenten mit unterschiedlichen Eigenschaften auf die Molekülgeometrie und die elektronische Struktur von Dibenzazepinen auswirken und wie dadurch die spektroskopischen sowie die photochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen beeinflusst werden.

Für die Untersuchungen wurde zunächst eine Reihe von Derivaten synthetisiert. Strukturvariationen erfolgten ausgehend von der Stammverbindung Iminostilben durch Substitution des Wasserstoffs am Azepinstickstoff sowohl durch Alkylgruppen (**4**, **5**, **6**, **7**) als auch durch Acylgruppen (**9**, **10**, **11** bis **14**, **16** bis **19**) bzw. die Cyanogruppe (**8**). Weiterhin wurden Derivate synthetisiert, die anstelle von Wasserstoff andere Substituenten an der olefinischen Doppelbindung tragen (**3**, **5**, **11**, **12**, **13**). Die Einführung von Alkylgruppen in diese Position gelang ausgehend von **11** mit Hilfe einer palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion (*Suzuki-Kupplung*). Die Darstellung von **22** erfolgte durch Umsetzung von 4-Hydroxy-Benzophenon mit *N*-Chlorcarbonyl-Iminostilben.

Die Strukturen der erstmals dargestellten *N*-Naphthoyl-Verbindungen **17** und **18** wurden mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Für weitere Derivate konnten die Molekülgeometrien durch Molecular Modeling - Berechnungen (RHF/ 6-31G\*, B3LYP/ 6-31G\*) ermittelt werden. Charakteristisch für alle Dibenzazepine ist die Bootkonformation des Azepinringes, die von Substituenten am Stickstoff nicht wesentlich verändert wird. Darüber hinaus sind die Moleküle entlang einer Ebene, die zwischen den Atomen der olefinischen Doppelbindung und dem Azepinstickstoff verläuft, gefaltet. Andere Geometrien stellen keine stabilen Minimumstrukturen dar.

Ausgehend von den optimierten Molekülgeometrien wurden die HOMO und LUMO ausgewählter Verbindungen berechnet.

Die synthetisierten Verbindungen wurden zunächst hinsichtlich ihrer UV/VIS-Absorptionseigenschaften charakterisiert. Bei einem Vergleich der Verbindungen lassen sich zwei Gruppen anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden:

- a) Derivate, die am Azepinstickstoff Wasserstoff bzw. Alkylgruppen (Donorsubstituenten) tragen, besitzen eine langwellige Absorptionsbande mit kleinem Extinktionskoeffizienten, die bis ins Sichtbare ausläuft. Aufgrund von Solvatochromieuntersuchungen sowie Berechnungen der elektronischen Struktur ließ sich diese Bande einem  $n\pi^*$ -Übergang zuordnen. Bei der Lichtabsorption wird Elektronendichte vom Azepinstickstoff in den Stilbenteil des Moleküls überführt (intramolekularer *charge-transfer*).
- b) Verbindungen, die am Azepinstickstoff acyliert (akzeptorsubstituiert) sind, fehlt diese langwellige Bande. Stattdessen findet man bei diesen Derivaten ein dem *cis*-Stilben vergleichbares Absorptionsverhalten. Der HOMO-LUMO-Übergang konnte hier einem  $\pi\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden, der überwiegend im Stilbenteil der Moleküle lokalisiert ist.

Zur Desaktivierung der angeregten Moleküle trägt die Fluoreszenz nur wenig bei. Lediglich die beiden Verbindungen **8** und **9** besitzen bei Raumtemperatur eine nennenswerte Fluoreszenzquantenausbeute. Bemerkenswert ist in beiden Fällen eine große *Stokes*-Verschiebung, was auf starke Geometrieänderungen der Moleküle im angeregten Zustand hinweist. Die Emissionsneigung der Dibenzazepine nimmt mit abnehmender Temperatur zu: Bei 77 K emittieren alle untersuchten Verbindungen, unabhängig von der Art und der Anordnung der Substituenten. Die Emission kann aufgrund ihrer spektralen Lage ebenfalls einer Fluoreszenz zugeordnet werden. Daneben wird bei den Derivaten **4**, **6** und **7** eine bathochrom verschobene Emission beobachtet, die durch ihre spektrale Lage sowie durch die ermittelte Lebensdauer im Mikrosekundenbereich einer Phosphoreszenz zuzuschreiben ist. Die Phosphoreszenzquantenausbeuten sind mit maximal 5 % niedrig.

Durch laserblitzlichtspektroskopische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass bei den meisten Dibenzazepin-Derivaten (außer **22**) auch die *intersystem crossing* - Quantenausbeuten niedrig sind. Dagegen konnte durch verschiedene Triplettensensibilisatoren (Benzophenon, Acetophenon, Aceton) der Triplettzustand der Dibenzazepine durch Energieübertragung effizient populierte werden. Die Triplett-Triplett-Absorptionseigenschaften der eingesetzten Verbindungen wurden bestimmt. Die Effizienz der Triplettenergieübertragung ist weitgehend unabhängig von der chemischen Struktur der Derivate. Bei den bromsubstituierten Verbindungen **3** und **5** ist aufgrund des inneren Schweratomeffektes die jeweilige Lebensdauer verkürzt.

Bestrahlungsexperimente wurden in Lösung (direkt und triplettensensibilisiert) sowie im Feststoff durchgeführt. Die Resultate zeigen Unterschiede im Reaktionsverhalten, die mit den verschiedenen Anregungszuständen der Verbindungen korrelieren:

- a) Derivate mit *N-H*- bzw. *N*-Alkygruppierung ( $n\pi^*$ -Anregung) dimerisieren nicht. Bei der Bestrahlung dieser Verbindungen kommt es zum Ringabbau des zentralen Siebenringes, wobei hauptsächlich Acridin und Acridinderivate entstehen. Diese Reaktion ähnelt der von BENDALL (1972) beschriebenen thermischen Ringverengungsreaktion und wird vermutlich durch den erwähnten intramolekularen *charge-transfer* eingeleitet.
- b) Die *N*-acylierten Verbindungen ( $\pi\pi^*$ -Anregung) zeigen ein komplexes photochemisches Reaktionsverhalten. Die Bestrahlung der Derivate **8** bis **10**, **14** und **16** bis **22** führte in unterschiedlichen Ausbeuten zu den jeweiligen Photodimeren (direkte und triplettensensibilisierte Bestrahlung in Lösung, Feststoff). Diese Derivate verhalten sich bei der  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition wie (substituierte) Stilbene. Daneben finden in Abhängigkeit von der Substratstruktur und den Reaktionsbedingungen weitere photochemische Nebenreaktionen statt: Nach einer Homolyse der C-N-Bindung aus dem Singulettzustand kommt es einerseits zur Bildung von umgelagerten *Photo-Fries*-Produkten und andererseits zu der bereits erwähnten Ringverengungsreaktion.

Die erhaltenen Photodimere wurden strukturell untersucht. Die NMR-Spektren der *N*-acylierten Dimere zeigten zwei getrennte Signalsätze und waren temperaturabhängig. Daran konnte das Auftreten von Rotameren in Lösung gezeigt werden, die hinsichtlich der Aktivierungsbarriere weiter charakterisiert wurden. Röntgenstrukturen der Photodimeren **8-D** und **16-D** zeigten eine *anti*-Konfiguration am Cyclobutanring, die auch für die übrigen Derivate gefunden wurde. Die bemerkenswerte Selektivität bei der Bildung von *anti*-konfigurierten Cyclobutanen bleibt auch bei einer Veränderung von äußeren Faktoren erhalten. Wie Berechnungen am *N*-Acetyl-Iminostilben-Dimer **10-D** zeigen, ist das hypothetische *syn*-Dimer sehr energiereich und kann deshalb nicht isoliert werden.

Auf der Basis der experimentellen Ergebnisse wurden für die Dimerisierung der *N*-acylierten Dibenzazepine zwei mechanistische Varianten vorgestellt und diskutiert.

Untersuchungen zur Solubilisierung von Dibenzazepinderivaten zeigten spezifische Effekte der Substratstruktur auf die Viskosität von CTAB- bzw. Triton-Lösungen. Während bei der Solubilisierung von *N*-Benzoyl- (**16**) und *N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin (**19**) die Viskosität in beiden Tensidlösungen stark zunahm, blieb sie bei der Solubilisierung von Carbamazepin

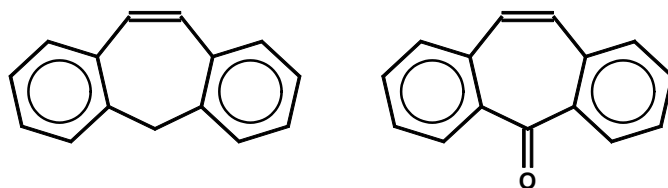
**21** über einen großen Konzentrationsbereich weitgehend unverändert. Die bei **21** vorhandene Harnstoffstruktur fungiert als sogenannter Strukturbrecher, wodurch die Ausbildung von Hydratwasserstrukturen an der Micelloberfläche verhindert wird. Die hier erhaltenen Ergebnisse sollten sich auch auf biologische Membranen übertragen lassen, das heißt, Carbamazepin verändert bei der Anwesenheit in Zellmembranen die Fluidität der Membran nicht. Bei der Bestrahlung von solubilisierten Dibenzazepinen laufen neben der Dimerisierung in verstärktem Maße photochemische Nebenreaktionen ab. Eine Viskositätsveränderung konnte im Bestrahlungszeitraum nicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassend ergibt sich Folgendes: Ausgehend von der Stammverbindung Iminostilben sind Strukturvariationen am Grundgerüst leicht durchführbar. Die Einführung von unterschiedlichen Substituenten am Azepinstickstoff ermöglicht in gewissen Grenzen eine gezielte Veränderung der Absorptionseigenschaften und der Anregungszustände der Derivate. Durch Acylsubstituenten (Elektronenakzeptoren) am Stickstoff gelangt man zu einer elektronischen Struktur, bei der der HOMO-LUMO-Übergang in der Hauptsache ein lokal angeregter Zustand des Stilbenteils der Moleküle ist (analog dem *cis*-Stilben).

Zur Desaktivierung der angeregten Moleküle tragen Fluoreszenz und *intersystem crossing* nur wenig bei. Durch die relativ flexible Struktur der Dibenzazepine wird ein Großteil der absorbierten Lichtenergie über strahlungslose Desaktivierungsprozesse abgegeben und geht damit für photochemische Reaktionen verloren. Bei den *N*-acylierten Derivaten spielen mehrere Reaktionskanäle eine Rolle. Neben der „Stilben-typischen“ Reaktivität in der  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition kommt es zur photochemischen Homolyse der C-N-Bindung, der weitere Nebenreaktionen folgen. Bemerkenswert ist die selektive Bildung von *anti*-konfigurierten Dimeren, die auf den hohen Energiegehalt des *syn*-Isomers zurückzuführen ist.

Für die praktische Nutzung von photochemischen  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen sind konfigurationsfixierte Moleküle geeignet, bei denen die *cis-trans*-Isomerisierung des Stilbens unterdrückt ist. Diese Fixierung ist bei den hier untersuchten Dibenzazepinen durch die Einbindung des *cis*-Stilbenchromophors in den Azepinring gewährleistet. Durch elektronenziehende Substituenten am Stickstoffatom kann ein  $\pi\pi^*$ -Übergang des Stilbenchromophors realisiert werden, der für den Ablauf der Cycloadditionsreaktion von entscheidender Bedeutung ist. Bei der Lichtabsorption kommt es daneben auch zu einer Homolyse der C-N-Bindung, gefolgt von einer Reihe photochemischer Nebenreaktionen. Für weitere Untersuchungen an *cis*-

konfigurierten Stilbenen wären demnach Moleküle interessant, bei denen die C-N-Homolyse nicht stattfinden kann.



5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten    5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on

**Abbildung 7-1:** Beispiele für konfigurationsfixierte *cis*-Stilbene

Hier bieten sich Dibenzocyclohepten oder Dibenzocycloheptenon (Dibenzosuberanon) an (Abb. 7-1), bei denen die Verbrückung des Chromophors über ein Kohlenstoffatom erfolgt. Allerdings ist hier ebenfalls strahlungslose Desaktivierung als Konkurrenzprozess zur Dimerisierung zu erwarten, da wiederum mit einer hohen Flexibilität der Siebenringe gerechnet werden muss.

Für praktische Anwendungen der  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition sind demnach *trans*-Stilbene den *cis*-konfigurierten Derivaten vorzuziehen.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Allgemeine Angaben

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektren** wurden mit dem Gerät DRX 500 (500.13 MHz) der Firma Bruker aufgenommen und gegen undeutertes Chloroform standardisiert ( $\delta = 7.25$ ). Bei der Verwendung von Trifluoressigsäure als Lösungsmittel wurde mit einem externen  $\text{D}_6$ -DMSO Standard ( $\delta = 2.49$ ) gearbeitet. Die DNMR-Experimente erfolgten an dem Gerät BRUKER ACP 300 (300.13 MHz).

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren** wurden mit dem Gerät DRX 500 (125.77 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als interner Standard diente Chloroform ( $\delta = 77.0$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt aufgenommen und die Spinmultiplizität mit der DEPT-Methode bestimmt.

**2D-NMR-Experimente** (COSY-, HSQC-, HMBC-, NOESY-) erfolgten ebenfalls am Gerät DRX 500 der Firma Bruker.

Die Angabe der chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) erfolgt in parts per million (ppm). Für die Beschreibung der Signalformen werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, b = breites Signal.

**Massenspektren** wurden mit dem Massenspektrometer Agilent Technologies, Modell 5973 N (gekoppelt an einen Gaschromatographen Agilent Technologies, Modell 6890 N) aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) bei 70 eV.

Verbindungen, die nicht in die Gasphase überführt werden konnten, wurden mittels einer analytischen HPLC-Anlage (Hewlett Packard, Modell 1100), gekoppelt mit einem Massenspektrometer (Hewlett Packard/ Bruker, Modell Esquire-LC), untersucht. Die Ionisierung erfolgte durch Elektrospray-Ionisation (ESI). Die Signale sind nach fallender Molmasse geordnet. In runden Klammern sind die Intensitäten bezogen auf den Basispeaks (= 100 %) angegeben. Signale mit Intensitäten von weniger als 15 % werden nicht aufgeführt.

**Schmelzpunkte** wurden mit einem Heiztischmikroskop nach *Boëtius* (Firma F. Küstner Nachf. KG) bestimmt und sind unkorrigiert.

**Elementaranalysen** wurden mit dem Gerät EA 3000 CHNS der Firma Eurovector durchgeführt. Die prozentualen Angaben im Text beziehen sich auf die jeweilige Summenformel.

Die **Röntgenkristallstrukturanalysen** der Verbindungen *N*-(1-Naphthoyl)- (**17**), *N*-(2-Naphthoyl)-Dibenzazepin (**18**), *N*-Cyano-Dibenzazepin-Dimer (**8-D**) und *N*-Benzoyl-Dibenzazepin-Dimer (**16-D**) wurden von Frau S. Goutal am Institut für Organische Chemie der TU Dresden durchgeführt.

Allgemeine Angaben zu den Messungen: Diffraktometer: Nonius-CCD. Wellenlänge: 0.71073 Å. Verwendete Programme: Collect (Nonius BV, 1997-2000), Dirax/lsq (Duisenberg & Schreurs, 1989-2000), SHELXS-97 (Sheldrick, 1990), EvalCCD (Duisenberg & Schreurs, 1990-2000), SADABS Version 2.03 (Sheldrick, Bruker AXS Inc), SHELXL-97 (Sheldrick, 1997), Schakal-99 (Keller, 1999).

Für die **Säulenchromatographie** wurde Kieselgel 60 (0.063 - 0.2 mm) der Firma Merck benutzt. Alle angegebenen Laufmittelzusammensetzungen stellen Volumenverhältnisse dar. Zur **analytischen Dünnschichtchromatographie** wurden DC-Fertigfolien „Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>“ der Firma Macherey-Nagel mit Fluoreszenzindikator verwendet.

Zur Destillation kleiner Substanzmengen kam eine Kugelrohrdestillationsapparatur der Firma Büchi zum Einsatz.

Die für die Synthesen verwendeten **Lösungsmittel** wurden nach literaturbekannten Vorschriften (AUTORENKOLLEKTIV (ORGANIKUM), 1993) gereinigt und getrocknet.

Für die Bestrahlungsversuche in Lösung sowie für die spektroskopischen Untersuchungen kamen folgende Lösungsmittel zum Einsatz: Acetonitril, Methanol, Cyclohexan (alle Uvasol, Merck), Aceton (für die Spektroskopie, J. T. Baker).

Folgende **Chemikalien** wurden käuflich erworben:

Iminostilben (Acros), 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Lösung in THF (Fluka), Kalium-*tert*-butylat (Fluka), 1,3-Cyclohexadien (Fluka), Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]-Pd (II) (Aldrich), 4-Hydroxy-Benzophenon (Fluka).



Die Verbindungen 10-MeO- (**2**) und *N*-Chlorcarbonyl-Dibenzazepin (**20**), Carbamazepin (*5H*-dibenz[*b,f*]azepin-5-carboxamid) (**21**) sowie BIH (*5,5'*-Carbonylbis-*5H*-dibenz[*b,f*]-azepin) (**23**) stammen aus Beständen des Arzneimittelwerkes Dresden.

Alle weiteren verwendeten Reagenzien, Chemikalien und Lösungsmittel entstammen Beständen der chemischen Institute der TU Dresden bzw. der Arbeitsgruppe.

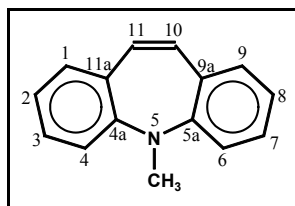
Alle eingesetzten Verbindungen wurden vor ihrer Verwendung sorgfältig gereinigt.

Auf die besondere Kennzeichnung von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Text wurde verzichtet. Dies berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

## 8.2 Synthesen der Ausgangsverbindungen

### 8.2.1 Synthese von *N*-Methyl-Dibenzazepin (**4**)

#### *5-Methyl-5H*-dibenz[*b,f*]azepin



In einem Rundkolben werden 18.0 g (0.127 mol) frisch destilliertes Methyljodid, 4.0 g (0.021 mol) Iminostilben **1**, 80 ml konzentrierte Natronlauge sowie 1 ml Phasentransferkatalysator Aliquat 336 in 120 ml Dichlormethan gelöst. Der Reaktionsansatz wird nun zwei Tage bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit 120 ml Wasser versetzt und nach der Phasentrennung die organische Phase dreimal mit je 40 ml Wasser gewaschen, danach über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Zur Reinigung löst man das erhaltene Rohprodukt in warmem Toluol und chromatographiert an Kieselgel. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die Substanz dreimal aus Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Produkt ist eine gelbe Substanz, die blättchenartige Kristalle bildet.

Ausbeute: 1.2 g (0.006 mol) (28 % d. Th.). Produkt:  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$  (M: 207.27). Schmp.:  $145^\circ\text{C}$  [144-145°C (KAWASHIMA, 1976)].

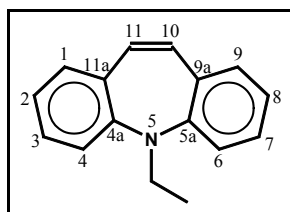
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.24 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.03-6.95 (m, 6H, Ar-H), 6.69 (s, 2H, C10-H, C11-H), 3.33 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 152.3 (C4a, C5a), 132.8 (C9a, C11a), 132.4 (C10, C11), 129.2, 128.9, 123.1, 118.8 (Ar-C), 39.3 (N-CH<sub>3</sub>).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 207 (94)  $[(\text{M})^+]$ , 192 (100)  $[(\text{M})^+ - 15]$ , 179 (17)  $[(\text{M})^+ - 28]$ , 165 (22)  $[(\text{M})^+ - 42]$ .

### 8.2.2 Synthese von *N*-Ethyl-Dibenzazepin (**6**)

#### *5-Ethyl-5H-dibenz[b,f]azepin*



In einem Rundkolben werden 19.8 g (0.127 mol) frisch destilliertes Ethyliodid, 4.0 g (0.021 mol) Iminostilben **1**, 80 ml konzentrierte Natronlauge sowie 1 ml Phasentransferkatalysator Aliquat 336 in 120 ml Dichlormethan gelöst. Der Reaktionsansatz wird nun vier Tage bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit 150 ml Wasser versetzt und nach der Phasentrennung die organische Phase dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, danach über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingengt. Zur Reinigung löst man das erhaltene Rohprodukt in warmem Toluol und chromatographiert an Kieselgel. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die Substanz dreimal aus Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

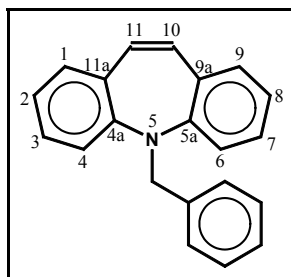
Das Produkt ist eine gelbe, kristalline Substanz.

Ausbeute: 1.5 g (0.007 mol) (33 % d. Th.). Produkt:  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$  (M: 221.30). Schmp.: 105°C [102-103°C (KRICKA, 1972)].

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.25 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d,  $^3J$  = 7.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.00-6.95 (m, 4H, Ar-H), 6.74 (s, 2H, C10-H, C11-H), 3.76 (q,  $^3J$  = 6.9 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.18 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 150.9 (C4a, C5a), 133.8 (C9a, C11a), 132.1 (C10, C11), 129.1, 128.7, 123.1, 120.1 (Ar-C), 44.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.6 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 221 (70)  $[(\text{M})^+]$ , 206 (100)  $[(\text{M})^+ - 15]$ , 192 (68)  $[(\text{M})^+ - 29]$ , 179 (25)  $[(\text{M})^+ - 42]$ , 165 (20)  $[(\text{M})^+ - 56]$ .

8.2.3 Synthese von *N*-Benzyl-Dibenzazepin (7)*5-Benzyl-5H-dibenz[b,f]azepin*

In einem Rundkolben werden 11.0 g (0.06 mol) Benzylbromid, 2.0 g (0.01 mol) Iminostilben **1**, 40 ml konzentrierte Natronlauge sowie 1 ml Phasentransferkatalysator Aliquat 336 in 60 ml Dichlormethan gelöst. Der Reaktionsansatz wird zwei Tage bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit 120 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung löst man das erhaltene Rohprodukt in warmem Toluol und chromatographiert an Kieselgel. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt eine gelbe Masse, die im Anschluss dreimal aus Ethanol umkristallisiert wird. Das erhaltene Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

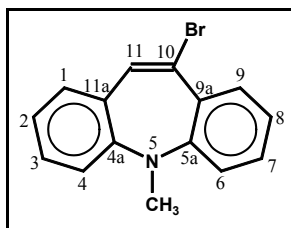
Das Produkt ist ein gelbes, feinkristallines Pulver.

Ausbeute: 0.9 g (0.003 mol) (32 % d. Th.). Produkt:  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$  (M: 283.37). Schmp.: 75-76°C [74-76°C (GOZLAN, 1982)].

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.44 (d,  $^3J$  = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.25-7.11 (m, 5H, Ar-H), 7.06 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.04 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (s, 2H, C10-H, C11-H), 4.97 (s, 2H, N- $\text{CH}_2$ -Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 150.8 (C4a, C5a), 137.9 (C9a, C11a), 133.8, 132.3 (C10, C11), 129.1, 128.7, 128.1, 127.9, 126.8, 123.3, 120.5 (Ar-C), 54.9 (N- $\text{CH}_2$ -Ph).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 283 (20)  $[(\text{M})^+]$ , 192 (100)  $[(\text{M})^+ - 91]$ , 165 (15)  $[(\text{M})^+ - 118]$ .

8.2.4 Synthese von 10-Brom-*N*-Methyl-Dibenzazepin (5)*10-Brom-5-methyl-5H-dibenz[b,f]azepin*

In einem Rundkolben werden 7.1 g (0.026 mol) 10-Brom-Iminostilben **3** in 110.7 g (0.78 mol) Methyljodid gelöst und 6 Std. unter Rückfluss (Intensivkühler) gerührt. Am Boden befindliche Substanzreste werden abgesaugt und die restliche Lösung durch Abdestillieren des Methyljodids bis zur Trockne eingeeengt. Die verbleibende dunkle Masse wird durch dreimaliges Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

Das Produkt bildet feinkristalline Nadeln von intensiv gelber Farbe.

Ausbeute: 4.9 g (0.017 mol) (66 % d. Th.). Produkt:  $C_{15}H_{12}NBr$  (M: 286.17). Schmp.: 105-106°C.

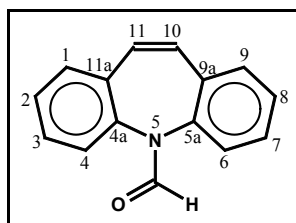
$^1H$ -NMR: ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.60 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (s, 1H, C11-H), 7.31-7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.07-6.96 (m, 5H, Ar-H), 3.32 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$ -NMR: ( $CDCl_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 153.3, 152.2 (C5a, C4a), 135.1 (C11), 132.7, 131.6 (C9a, C11a), 130.7, 130.3, 129.1, 128.8 (Ar-C), 124.9 (C10), 123.6, 123.4, 118.7, 118.6 (Ar-C), 38.8 (N-CH<sub>3</sub>).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 286 (69)  $[(M)^+]$ , 272 (20)  $[(M)^+ - 14]$ , 206 (100)  $[(M)^+ - 80]$ , 191 (42)  $[(M)^+ - 95]$ , 178 (20)  $[(M)^+ - 108]$ , 163 (12)  $[(M)^+ - 123]$ , 102 (16)  $[(M)^+ - 184]$ .

### 8.2.5 Synthese von *N*-Formyl-Dibenzazepin (**9**)

#### *5H-dibenz[b,f]azepin-5-carbaldehyd*



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 20.0 g (0.103 mol) Iminostilben **1** in 160 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung werden 12.0 g (0.26 mol) wasserfreie Ameisensäure über einen Zeitraum von 45 min zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird der Ansatz 21 Std. unter Rückfluss gerührt und anschließend abgekühlt. Die erkaltete Lösung wird eingeeengt, die ausgefallenen Kristalle abfiltriert. Das erhaltene Rohprodukt wird danach säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol/Essigester (1:1) gereinigt. Abschließend wird die Substanz dreimal aus Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Produkt kristallisiert in farblosen, nadelförmigen bis blättchenartigen Kristallen.

Ausbeute: 9.52 g (0.043 mol) (41 % d. Th.). Produkt:  $C_{15}H_{11}NO$  (M: 221.26). Schmp.: 135-136°C [135-136°C (LÜ, 1998)].

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 8.30 (s, 1H, CHO), 7.43 (2 t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.40-7.31 (m, 5H, Ar-H), 7.27 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 6.88 (d, AB-System,  $^3J$  = 11.7 Hz, 1H, C10-H), 6.84 (d, AB-System,  $^3J$  = 11.7 Hz, 1H, C11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 162.9 (CHO), 139.6, 137.6 (C4a, C5a), 135.0, 133.4 (C9a, C11a), 131.4, 129.9, 129.7, 129.6, 129.5, 129.3, 128.2, 127.8, 127.8, 126.5 (Ar-C, C10, C11).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 221 (75)  $[(\text{M})^+]$ , 192 (100)  $[(\text{M})^+ - 29]$ , 165 (27)  $[(\text{M})^+ - 56]$ .

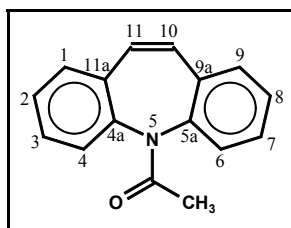
Fluoreszenzuntersuchungen:

Lebensdauer (Methanol,  $c = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/l):  $\tau \leq 5$  ns (mit Sauerstoff sowie nach Argonspülung), Zunahme der Fluoreszenz nach Argonspülung.

Fluoreszenzquantenausbeute (relativ gegen DPA in Cyclohexan):  $\Phi_{\text{FI}} = 0.09$  (nach Spülen der Lösung mit Argon/ 1 Std.)

### 8.2.6 Synthese von *N*-Acetyl-Dibenzazepin (**10**)

#### *5-Acetyl-5H-dibenz[b,f]azepin*



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 21.0 g (0.109 mol) Iminostilben **1** in 140 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung werden über einen Zeitraum von ca. 45 min 4.7 g (0.06 mol) Acetylchlorid zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird für 3 Std. unter Rückfluss erhitzt und anschließend die Lösung über Nacht stehen gelassen. Die erkaltete Lösung wird dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, die Phasen getrennt, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend zur weiteren Reinigung in 30 ml Aceton gelöst und mit Wasser umgefällt. Zur vollständigen Kristallisation wird die Lösung für 12 Stunden im Tiefkühlschrank bei  $-15^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt.

Das Produkt ist eine farblose Substanz, die nadelartige Kristalle bildet.

Ausbeute: 9.9 g (0.042 mol) (70 % d. Th.). Produkt:  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$  (M: 235.29). Schmp.: 115-116°C [116-118°C (KRICKA, 1974 (1))].

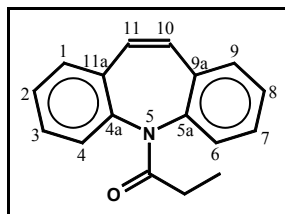
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.46-7.29 (m, 8H, Ar-H), 6.97 (d, AB-System,  $^3J$  = 11.6 Hz, 1H, C10-H), 6.90 (d, AB-System,  $^3J$  = 11.6 Hz, 1H, C11-H), 1.85 (s, 3H, NCO-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 170.8 (NCO-CH<sub>3</sub>), 140.5, 140.3 (C4a, C5a), 134.7, 133.5 (C9a, C11a), 131.5, 129.3, 129.3, 129.3, 129.2, 129.0, 128.5, 127.9, 127.8, 127.4 (Ar-C, C10, C11), 22.1 (NCO-CH<sub>3</sub>).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 235 (31)  $[(\text{M})^+]$ , 193 (100)  $[(\text{M})^+ - 42]$ , 165 (22)  $[(\text{M})^+ - 70]$ .

### 8.2.7 Synthese von *N*-Propionyl-Dibenzazepin (**14**)

#### *5-Propionyl-5H-dibenz[b,f]azepin*



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 21.0 g (0.109 mol) Iminostilben **1** in 140 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung werden 4.6 g (0.05 mol) Propionylchlorid über einen Zeitraum von ca. 45 min zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird 3 Std. unter Rückfluss gerührt und anschließend die Lösung über Nacht stehen gelassen. Die erhaltene Lösung wird danach mehrfach mit Wasser gewaschen, die Phasen getrennt, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend in 30 ml Aceton gelöst und mit Wasser umgefällt. Zur vollständigen Kristallisation wird die Lösung für 12 Stunden im Tiefkühlschrank bei  $-15^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Anschließend wird dreimal aus *n*-Hexan umkristallisiert und die erhaltene Substanz anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Produkt ist eine farblose, kristalline Substanz.

Ausbeute: 10.9 g (0.044 mol) (82 % d. Th.). Produkt:  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$  (M: 249.31). Schmp.: 65-67°C [66-67°C (KRICKA, 1974 (1))].

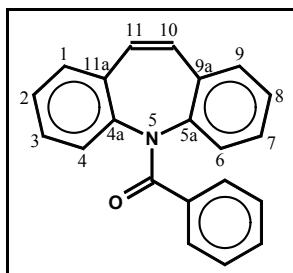
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.46-7.29 (m, 8H, Ar-H), 6.97 (d, AB-System,  $^3J$  = 11.6 Hz, 1H, C10-H), 6.90 (d, AB-System,  $^3J$  = 11.6 Hz, 1H, C11-H), 2.30-2.22 (qd,  $^3J$  = 7.4 Hz, 1H, NCO-CH <sub>$\alpha$ 1</sub>-H <sub>$\alpha$ 2</sub>), 1.92-1.84 (qd,  $^3J$  = 7.4 Hz, 1H, NCO-CH <sub>$\alpha$ 1</sub>-H <sub>$\alpha$ 2</sub>), 1.0 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 174.1 (NCO- $\text{CH}_2$ ), 140.5, 139.9 (C4a, C5a), 134.9, 133.5 (C9a, C11a), 131.5, 129.3, 129.2, 129.1, 128.9, 128.6, 127.9, 127.8, 127.3 (Ar-C, C10, C11), 27.0 (NCO- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 9.2 (NCO- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 249 (16)  $[(\text{M})^+]$ , 193 (100)  $[(\text{M})^+ - 56]$ , 165 (19)  $[(\text{M})^+ - 84]$ , 103 (10)  $[(\text{M})^+ - 146]$ .

### 8.2.8 Synthese von *N*-Benzoyl-Dibenzazepin (**16**)

#### *5-Benzoyl-5H-dibenz[b,f]azepin*



In einem Zweihalskolben werden 18.0 g (0.093 mol) Iminostilben **1** in 200 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung werden über einen Zeitraum von 60 min 6.61 g (0.047 mol) Benzoylchlorid zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird 3 Std. unter Rückfluss gerührt und anschließend die Lösung über Nacht stehen gelassen. Die erkaltete Lösung wird dreimal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen, die Phasen getrennt und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend aus Aceton mit Wasser umgefällt. Zur vollständigen Kristallisation wird die Lösung für 15 Stunden im Tiefkühlschrank bei  $-15^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch dreimalige Umkristallisation aus Ethanol.

Das Produkt bildet farblose Kristalle.

Ausbeute: 10.7 g (0.036 mol) (76 % d. Th.). Produkt:  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}$  (M: 297.36). Schmp.:  $134^\circ\text{C}$  [ $131\text{--}132^\circ\text{C}$  (KRICKA, 1974 (1))].

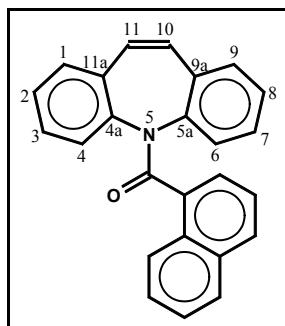
$^1\text{H}$ -NMR: (TFA + externer  $\text{D}_6$ -DMSO-lock, 500 MHz):  $\delta$  = 7.54 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (d,  $^3J$  = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.30 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.28-7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.17 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.16-7.13 (m, 4H, Ar-H), 7.09 (d, AB-System,  $^3J$  = 11.6 Hz, 1H, C10-H), 7.04 (d, AB-System,  $^3J$  = 11.6 Hz, 1H, C11-H), 7.03 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 1H, Ar-H), 6.95 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR: (TFA + externer  $\text{D}_6$ -DMSO-lock, 126 MHz):  $\delta$  = 175.5 (NCO), 137.5, 135.7 (C4a, C5a), 133.0, 132.0 (C9a, C11a), 130.9, 129.8, 129.2, 129.0, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 127.4, 126.5, 125.5, 124.9 (Ar-C, C10, C11).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 297 (66)  $[(\text{M})^+]$ , 192 (100)  $[(\text{M})^+ - 105]$ , 165 (19)  $[(\text{M})^+ - 132]$ , 105 (72)  $[(\text{M})^+ - 192]$ , 77 (21)  $[(\text{M})^+ - 220]$ .

### 8.2.9 Synthese von *N*-(1-Naphthoyl)-Dibenzazepin (**17**)

#### *5*-(1-Naphthoyl)-5*H*-dibenz[*b,f*]azepin



In einem Zweihalskolben werden 6.0 g (0.031 mol) Iminostilben in 80 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird 3.25 g (0.017 mol) 1-Naphthoylchlorid langsam zuge tropft. Nach erfolgter Zugabe wird 3 Std. unter Rückfluss erwärmt und anschließend die Lösung über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird dreimal mit je 40 ml Wasser gewaschen, die Phasen getrennt und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die erhaltene Substanz wird anschließend in Aceton gelöst und mit Eiswasser umgefällt. Danach wird der erhaltene Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Man erhält ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 3.82 g (0.011 mol) (67 % d. Th.). Produkt:  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}$  (M: 347.42). EA: Ber.: C 86.43, H 4.93, N 4.03, Gef.: C 86.91, H 4.91, N 4.07. Schmp.: 182°C.

$^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 8.27 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.77 (m, 2H, Ar-H), 7.66 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.60-7.54 (m, 2H, Ar-H), 7.50-7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.40 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.20-7.09 (m, 4H, Ar-H), 7.04-6.96 (m, 2H, Ar-H), 6.87 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.80 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$  + TFA, 126 MHz):  $\delta$  = 173.6 (NCO), 139.2, 138.0, 133.8, 133.3, 133.0, 131.2, 130.9, 130.0, 129.8, 129.7, 129.6, 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 127.9, 127.8, 127.2, 126.8, 126.5, 125.1, 124.6, 124.2 (Ar-C, C10, C11).

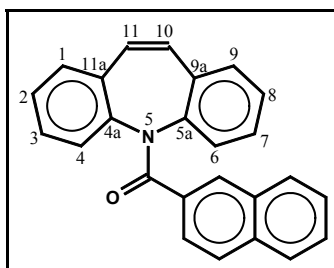


MS: EI,  $m/z$  (% B): 347 (14)  $[(M)^+]$ , 192 (14)  $[(M)^+ - 155]$ , 155 (100)  $[(M)^+ - 192]$ , 127 (35)  $[(M)^+ - 220]$ .

Röntgenstrukturanalyse: Summenformel:  $C_{25}H_{17}NO$ . Molmasse lt. Summenformel: 347.40. Messtemperatur: 273(2) K. Kristallsystem: monoklin. Raumgruppe:  $P2_1$ . Gitterkonstanten:  $a = 10.217(2)$  Å,  $b = 14.800(3)$  Å,  $c = 11.847(2)$  Å,  $\beta = 93.00(3)^\circ$ . Volumen:  $1789.1(6)$  Å<sup>3</sup>. Z: 4. Dichte (berechnet):  $1.290$  g/cm<sup>3</sup>. Absorptionskoeffizient:  $0.078$  mm<sup>-1</sup>.  $F(000)$ : 728. Kristallgröße:  $0.35 \times 0.25 \times 0.10$  mm<sup>3</sup>. Theta-Bereich:  $3.71$  bis  $22.00^\circ$ . Index-Bereich:  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-12 \leq l \leq 12$ . Gemessene Reflexe: 10618. Unabhängige Reflexe: 2169 [ $R(\text{int}) = 0.0763$ ]. Completeness to  $\theta = 22.00^\circ$ : 99.1 %. Max. and min. transmission: 0.9921 and 0.9728. Strukturlösung: Direkte Methode. Verfeinerungsmethode: Full-matrix least-squares on  $F^2$ . Data/restraints/parameters: 2169/ 0/ 244. Goodness-of-fit on  $F^2$ : 1.162. Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R1 = 0.0651$ ,  $wR2 = 0.1313$ . R indices (all data):  $R1 = 0.1095$ ,  $wR2 = 0.1460$ . Largest diff. peak and hole: 0.187 and  $-0.232$  e.Å<sup>-3</sup>. Treatment of H-atoms: calculated by geometry/diffmap.

### 8.2.9 Synthese von *N*-(2-Naphthoyl)-Dibenzazepin (**18**)

#### *5*-(2-Naphthoyl)-5*H*-dibenz[*b,f*]azepin



Man löst zunächst 3.25 g (0.017 mol) 2-Naphthoylchlorid in 30 ml Toluol. In einem Zweihalskolben werden nun 6.0 g (0.031 mol) Iminostilben **1** in 70 ml Toluol unter Erwärmen gelöst, bis eine klare Lösung entsteht. Man hält die Iminostilben-Lösung bei einer Temperatur von ca.  $95-100^\circ\text{C}$  und gibt über einen Zeitraum von ca. 45 min die Naphthoyllösung langsam zu. Nach beendeter Zugabe erhitzt man die Lösung unter Rückfluss für 3 Std. und lässt dann abkühlen. Die Lösung wird dreimal mit jeweils 40 ml Wasser gewaschen, die Phasen getrennt, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die erhaltene Substanz wird danach fünfmal mit jeweils 10 ml Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Waschlösung wird ebenfalls am Rotationsverdampfer eingengt und der erhaltene Rückstand mit Toluol gewaschen. Im Anschluss wird dreimal aus Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Produkt ist ein hellgelbes, fast farbloses Pulver.

Ausbeute: 4.86 g (0.014 mol) (83 % d. Th.). Produkt: C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>NO (M: 347.42). EA: Ber.: C 86.43, H 4.93, N 4.03, Gef.: C 86.94, H 4.99, N 4.11. Schmp.: 198°C.

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 7.85 (s, 1H, Ar-H), 7.71 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.48-7.41 (m, 4H, Ar-H), 7.38 (sb, Ar-H), 7.29-7.20 (m, 3H, Ar-H), 7.13 (s, 3H, Ar-H) (Alle Signale breit ohne ebene Grundlinie).

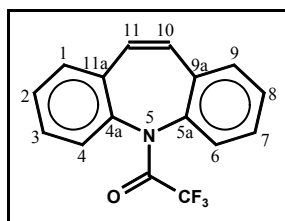
<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub> + TFA, 126 MHz): δ = 172.6 (NCO), 140.1 (b), 138.3 (b), 134.3 (b), 133.7, 133.3 (b), 132.2, 131.8 (b), 130.6, 129.4 (b), 129.2, 129.0 (b), 128.6, 128.1 (b), 127.8 (b), 127.7, 127.6, 126.7, 124.2 (Ar-C, C10, C11).

MS: EI, *m/z* (% B): 347 (26) [(M)<sup>+</sup>], 192 (17) [(M)<sup>+</sup> - 155], 165 (12) [(M)<sup>+</sup> - 191], 155 (100) [(M)<sup>+</sup> - 192], 127 (38) [(M)<sup>+</sup> - 220].

Röntgenstrukturanalyse: Summenformel: C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>NO. Molmasse lt. Summenformel: 347.40. Messtemperatur: 198(2) K. Kristallsystem: triklin. Raumgruppe: P-1. Gitterkonstanten: *a* = 11.332(2) Å, *b* = 12.041(2) Å, *c* = 14.950(2) Å, α = 73.15(1)°, β = 70.93(1)°, γ = 78.90(1)°. Volumen: 1834.4(5) Å<sup>3</sup>. Z: 4. Dichte (berechnet): 1.258 g/cm<sup>3</sup>. Absorptionskoeffizient: 0.076 mm<sup>-1</sup>. F(000): 728. Kristallgröße: 0.59 \* 0.18 \* 0.17 mm<sup>3</sup>. Theta-Bereich: 3.50 bis 23.00°. Index-Bereich: -12 ≤ *h* ≤ 12, -13 ≤ *k* ≤ 13, -16 ≤ *l* ≤ 16. Gemessene Reflexe: 26797. Unabhängige Reflexe: 5086 [R(int) = 0.0810]. Completeness to theta = 23.00°: 99.6 %. Max. and min. transmission: 0.9870 and 0.9565. Strukturlösung: Direkte Methode. Verfeinerungsmethode: Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>. Data/ restraints/ parameters: 5086/ 0/ 487. Goodness-of-fit on F<sup>2</sup>: 1.049. Final R indices [I > 2σ(I)]: R1 = 0.0576, wR2 = 0.1410. R indices (all data): R1 = 0.1059, wR2 = 0.1604. Largest diff. peak and hole: 0.688 and -0.268 e.Å<sup>-3</sup>. Treatment of H-atoms: calculated by geometry/diffmap.

#### 8.2.10 Synthese von *N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin (**19**)

##### *5-Trifluoracetyl-5H-dibenz[b,f]azepin*



Man löst 10.0 g (0.052 mol) Iminostilben **1** unter Erwärmen in 140 ml Toluol. Zu dieser Lösung wird unter Eiskühlung und intensivem Rühren 8 ml (0.057 mol) Trifluoressigsäureanhydrid langsam eingetropft. Nach erfolgter Zugabe wird 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Neutralisation der Lösung wird Triethylamin zugesetzt und der pH-Wert der Lösung überprüft. Das Gemisch wird danach mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird nun dreimal mit je 40 ml Wasser gewaschen, die Phasen getrennt, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach der Zugabe von Petrolether fallen aus der Lösung Kristalle des Produktes aus, die abgetrennt werden. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol. Die erhaltene Substanz wird abschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Produkt bildet farblose blättchenartige Kristalle.

Ausbeute: 12.3 g (0.043 mol) (82 % d. Th.). Produkt:  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NOF}_3$  (M: 289.26). Schmp.: 95-96°C [86-89°C (ALLGEIER, 1976)].

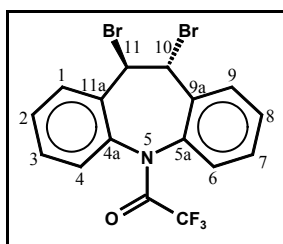
$^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.51-7.37 (m, 8H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, C10-H, C11-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 156.7 (d,  $J_{\text{CF}}$  = 36 Hz, NCO), 138.3, 136.6 (C4a, C5a), 134.8, 133.0 (C9a, C11a), 130.7, 129.7, 129.6, 129.4, 129.0, 128.8, 128.7, 128.3, 127.4, 127.2 (Ar-C, C10, C11), 116.3 (q,  $J_{\text{CF}}$  = 289 Hz, NCO- $\text{CF}_3$ ).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 289 (46)  $[(\text{M})^+]$ , 192 (100)  $[(\text{M})^+ - 97]$ , 165 (14)  $[(\text{M})^+ - 124]$ .

#### 8.2.11 Synthese von 10,11-Dibrom-*N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin (**19a**)

##### *5-Trifluoracetyl-10,11-dibrom-10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin*



Zu einer Lösung von 12.8 g (0.044 mol) *N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin **19** in 100 ml Chloroform werden unter Rühren 7.4 g (0.046 mol) elementares Brom zugegeben. Man rührt weitere 3 Std. bei Raumtemperatur und versetzt die Lösung anschließend mit 100 ml Petrolether. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Das Produkt ist eine schwach gelbe Substanz.

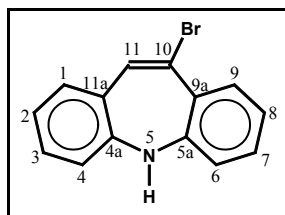
Produkt:  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NOF}_3\text{Br}_2$  (M: 449.06). Schmp: 185-186°C [186-189°C (ALLGEIER, 1976)].

$^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.62 (b, 1H, Ar-H), 7.58-7.27 (m, 7H, Ar-H), 6.06 (b, 1H,  $\text{CH}_a\text{Br}$ ), 5.55 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 1H,  $\text{CH}_b\text{Br}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 157.1 (d,  $J_{\text{CF}}$  = 37 Hz, NCO), 138.7, 135.4, 134.8, 132.5, 131.8, 130.6, 129.6, 129.4 (b), 128.8 (b), 127.2 (Ar-C), 116.3 (q,  $J_{\text{CF}}$  = 289 Hz, NCO- $\text{CF}_3$ ), 53.7, 50.1 (C10, C11).

### 8.2.12 Synthese von 10-Brom-Dibenzazepin (**3**)

#### *10-Brom-5H-dibenz[b,f]azepin*



1) Zu einer Lösung von 13.8 g (0.031 mol) 10,11-Dibrom-*N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin **19a** in 60 ml DMF wird unter Eiskühlung 12 ml DBU (0.08 mol) zugegeben. Die Lösung wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, anschließend auf eine Wasser-Eis-Mischung gegossen und die entstandene Suspension mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wird mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt 10-Brom-*N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin (**19b**) wird ohne Reinigung weiterverwendet.

2) Eine Lösung von 9.0 g (0.024 mol) 10-Brom-*N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin (**19b**) in 60 ml Methanol und 25 ml einer 1 molaren Natronlauge wird für 2 Std. unter Rückfluss erwärmt. Dann wird das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt, das verbliebene Reaktionsgemisch mit 80 ml Wasser versetzt und mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Zur Reinigung wird an Kieselgel mit einer Mischung aus Toluol/Petrolether (1:1) als Elutionsmittel chromatographiert und abschließend aus Cyclohexan umkristallisiert.

Das Produkt bildet intensiv gelbe Nadeln.

Ausbeute: 5.9 g (0.022 mol) (91 % d. Th. für diesen Schritt). Produkt:  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NBr}$  (M: 272.14). Schmp.: 66-67°C [65-69°C (ALLGEIER, 1976)].

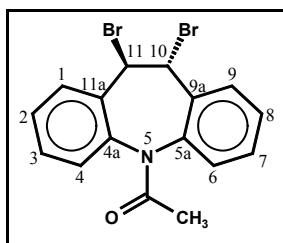
$^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.57 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (s, 1H, C11-H), 7.16 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.12 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.02-6.92 (m, 2H, Ar-H), 6.65 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.62 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 5.11 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 149.3, 148.4 (C5a, C4a), 135.2 (C11), 131.9, 130.7, 130.2, 129.7, 129.6, 128.8, 124.8 (C10), 123.6, 123.5, 120.2, 119.7 (Ar-C).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 272 (90)  $[(\text{M})^+]$ , 191 (36)  $[(\text{M})^+ - 81]$ , 165 (100)  $[(\text{M})^+ - 107]$ , 95 (21)  $[(\text{M})^+ - 177]$ .

### 8.2.13 Synthese von 10,11-Dibrom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**10a**)

#### *5-Acetyl-10,11-dibrom-10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin*



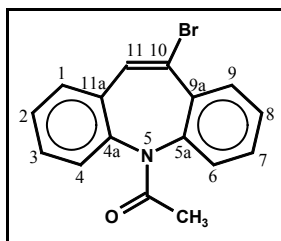
Man löst in einem Rundkolben 2.0 g (8.5 mmol) *N*-Acetyl-Dibenzazepin **10** in 90 ml Chloroform. Nun tropft man eine Bromlösung (1.4 g in 40 ml  $\text{CHCl}_3$ ) langsam (über ca. 30 min) in die vorgelegte Lösung ein. Die erhaltene Lösung rührt man anschließend intensiv 46 Std. bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Reaktion wird 15 ml Wasser sowie 2 molare NaOH-Lösung (5 ml) zugesetzt, um noch vorhandene Bromreste zu vernichten. Die Mischung wird erneut eine Stunde gerührt, anschließend werden die Phasen getrennt. Man wäscht dreimal mit je 50 ml Wasser und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach dem Trocknen wird die überstehende Lösung abgenommen und eingeeengt. Das Produkt bläht sich beim Trocknen an der Ölpumpe stark auf.

Man erhält das Produkt als eine hellgelbe, kristalline Substanz.

Produkt:  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NOBr}_2$  (M: 395.093). Schmp.:  $138^\circ\text{C}$  [ $130\text{--}131^\circ\text{C}$  (LÜ, 1998)].

$^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.56 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.48-7.27 (m, 7H, Ar-H), 6.07 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_a\text{Br}$ ), 5.54 (d,  $^3J = 4.5$  Hz, 1H,  $\text{CH}_b\text{Br}$ ), 2.01 (s, 3H,  $\text{NCO-CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 170.6 (NCO), 140.5, 140.3, 134.7, 134.5, 133.4, 131.5, 130.4, 129.3, 129.0, 128.5, 127.8, 127.4 (Ar-C), 54.6, 50.2 (C10, C11), 23.8 (NCO- $\text{CH}_3$ ).

8.2.14 Synthese von 10-Brom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**11**)*5-Acetyl-10-brom-5H-dibenz[b,f]azepin*

Zu einer Lösung von 50.5 g (0.128 mol) 10,11-Dibrom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin **10a** in 300 ml DMF wird unter Eiskühlung langsam 49 g (0.32 mol) DBU zugegeben. Nach beendeter Zugabe entfernt man das Eisbad und rührt 70 Std. bei Raumtemperatur. Die Lösung verfärbt sich dabei dunkelbraun. Nach der Zugabe von 120 ml Wasser und einer weiteren halben Stunde Rühren werden im Scheidetrichter die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und danach über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen der Lösung verbleibt eine schwarz-braune schmierige Masse, welche man durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigester als Elutionsmittel reinigt. Nach der Trocknung im Ölpumpenvakuum bei leichter Wärmezufuhr erhält man ein pulveriges Produkt, das abschließend dreimal aus Ethanol umkristallisiert wird.

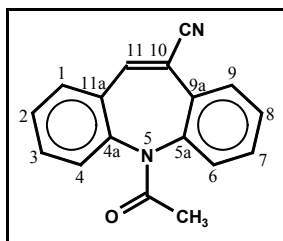
Das Produkt bildet farblose Kristalle.

Ausbeute: 32.7 g (0.104 mol) (81 % d. Th.). Produkt:  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NOBr}$  (M: 314.18). Schmp.: 102-103°C [108-109°C (DAS, 1971)].

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.88 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.85 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (s, 1H, C11-H), 7.53 (s, 1H, C11'-H), 7.49-7.40 (m, 6H, Ar-H), 7.38-7.29 (m, 8H, Ar-H), 1.92 (s, 3H,  $\text{NCO-CH}_3$ ), 1.90 (s, 3H,  $\text{NCO-CH}_3'$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 170.3, 170.1 (NCO, NCO'), 140.9, 140.8, 140.7, 140.6, 134.8, 133.9, 133.9, 133.6, 132.8, 131.8, 131.7, 130.9, 130.7, 129.7, 128.9, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 127.7, 127.6, 127.5, 125.3, 122.3 (Ar-C), 22.2, 22.1 (NCO- $\text{CH}_3$ , NCO- $\text{CH}_3'$ ).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 314.9 (18)  $[(\text{M})^+]$ , 190.1 (100)  $[(\text{M})^+ - 124.8]$ , 165 (40)  $[(\text{M})^+ - 149.9]$ , 42.9 (38)  $[(\text{M})^+ - 272]$ .

8.2.15 Synthese von 10-Cyano-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**12**)*5-Acetyl-10-cyano-5H-dibenz[b,f]azepin*

In einem Rundkolben werden 6.3 g (0.02 mol) 10-Brom-*N*-Acetyl-Dibenzazepin **11** und 3.9 g (0.043 mol) CuCN vorgelegt und mit 35 ml DMF versetzt. Die Lösung wird für 2 Std. unter Rückfluss erwärmt, wobei eine Gasableitung mit einer alkalischen Eisen(II)sulfat-Waschlösung zum Einsatz kommt. Nach beendeter Reaktion wird das erkaltete Gemisch in insgesamt 120 ml konz. Ammoniaklösung gegeben. Diese Lösung wird nun viermal mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert und die organische Phase anschließend dreimal mit 50 ml einer zweimolaren Salzsäurelösung sowie mit alkalischer Eisen(II)-sulfatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Zur Reinigung wird mit Ethylacetat an Kieselgel chromatographiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

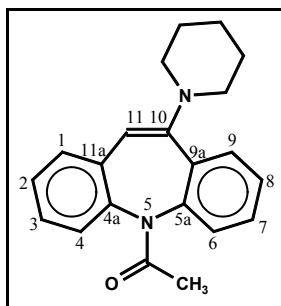
Das Produkt ist eine blassgelbe, pulverige Substanz.

Ausbeute: 4.5 g (0.017 mol) (85 % d.Th.). Produkt: C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (M: 260.29). EA: Ber.: C 78.44, H 4.65, N 10.76; Gef.: C 78.19, H 4.70, N 10.73. Schmp.: 147°C [146-147°C (ELLEFSON, 1976)].

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 7.81 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, C9-H), 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, C9'-H), 7.69 (s, 1H, C11-H), 7.64 (s, 1H, C11'-H), 7.61-7.55 (m, 4H, Ar-H), 7.52-7.36 (m, 10H, Ar-H), 1.90 (s, 3H, -NCO-CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3H, -NCO-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz): δ = 170.4, 170.1 (NCO, NCO'), 143.6 (C11), 141.8, 141.7 (C4a, C4a'), 141.1, 141.0 (C5a, C5a'), 141.1 (C11'), 132.4 (C11a), 132.2, 132.1 (Ar-C), 131.5, 131.3 (Ar-C), 131.2 (C11a'), 130.4 (C9a), 130.4 (Ar-C), 129.5 (C9a'), 129.2, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.2, 127.9 (Ar-C), 118.6 (CN), 115.8 (C10'), 113.3 (C10), 22.0 (NCO-CH<sub>3</sub>).

MS: EI, *m/z* (% B): 260.1 (13) [(M)<sup>+</sup>], 218 (100) [(M)<sup>+</sup> - 42.1], 190.1 (14) [(M)<sup>+</sup> - 70], 180 (22) [(M)<sup>+</sup> - 138.1].

8.2.16 Synthese von 10-(1-Piperidino)-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**13**)*5-Acetyl-10-piperidin-1-yl-5H-dibenz[b,f]azepin*

In einem Rundkolben werden 3.2 g (0.01 mol) 10-Br-*N*-Acetyl-Dibenzazepin **11** mit 100 ml *tert*-Butyl-Methylether versetzt. Zu dieser Lösung werden 8.5 g (0.1 mol) Piperidin sowie 1.9 g (0.017 mol) Kalium-*tert*-butylat zugesetzt und die Lösung für 24 Std. unter Rückfluss (Intensivkühler) erwärmt. Die Lösung wird nach kurzer Zeit trüb. Nach beendeter Reaktion engt man das erhaltene Gemisch ein und nimmt den verbleibenden Rückstand in mehreren Portionen Ether (jeweils 30 ml) auf. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat eingengt und mit Essigester versetzt. Danach wird im Tiefkühlschrank bei  $-15^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Das abfiltrierte Rohprodukt wird dreimal aus Essigester umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Produkt ist eine blassgelbe, pulverige Substanz.

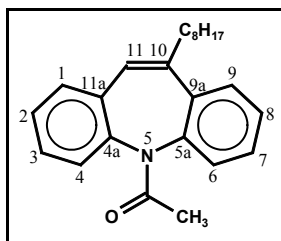
Ausbeute: 1.6 g (0.005 mol) (49 % d.Th.). Produkt:  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  (M: 318.42). EA: Ber.: C 79.2, H 6.9, N 8.8, Gef.: C 78.9, H 7.1, N 8.8. Schmp.:  $148-149^{\circ}\text{C}$  [ $148-149^{\circ}\text{C}$  (DAS, 1971)].

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.77 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.71 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.45-7.19 (m, 14H, Ar-H), 6.17 (s, 1H, C11-H), 6.07 (s, 1H, C11'-H), 3.01-2.98 (m, 4H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.96-2.87 (m, 4H, -N-CH<sub>2</sub>'-CH<sub>2</sub>-), 1.90 (s, 3H, -NCO-CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 3H, -NCO-CH<sub>3</sub>'), 1.85-1.69 (m, 4H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.67-1.56 (m, 8H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 170.6, 169.7 (NCO, NCO'), 152.6, 150.2 (C10, C10'), 141.9, 141.8, 140.5, 140.1 (C4a, C4a', C5a, C5a'), 135.6, 134.9, 134.1, 133.9 (C9a, C9a', C11a, C11a'), 129.8, 129.5, 129.4, 129.1, 128.9, 128.1, 127.8, 127.6, 127.5, 127.4, 127.2, 127.1, 127.0, 126.8, 126.8 (Ar-C), 109.1, 106.1 (C11, C11'), 51.4, 51.3 (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 26.1, 25.9 (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 24.4, 24.3 (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 22.2, 22.1 (NCO-CH<sub>3</sub>, NCO-CH<sub>3</sub>').

MS: EI,  $m/z$  (% B): 318 (100)  $[(\text{M})^+]$ , 275 (30)  $[(\text{M})^+ - 43]$ , 193 (28)  $[(\text{M})^+ - 125]$ , 180 (22)  $[(\text{M})^+ - 138]$ .



8.2.17 Synthese von 10-Octyl-*N*-Acetyl-Dibenzazepin*5*-Acetyl-10-oct-1-yl-5*H*-dibenz[*b,f*]azepin

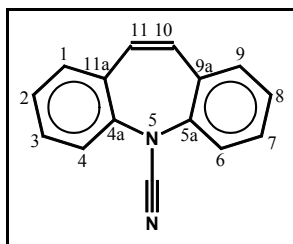
In einem ausgeheizten 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 4.10 g (36.5 mmol) 1-Octen in 17 ml abs. THF gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 0°C unter ständigem Rühren 73 ml einer 9-BBN-Lösung in THF (entspricht 36.5 mmol 9-BBN) langsam zuge-  
tropft. Nach erfolgter Zugabe lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt bei dieser Temperatur weitere 5 Std. Zu der entstandenen Lösung werden 0.89 g (1.1 mmol) des PdCl<sub>2</sub>(dppf)-Katalysators, 33 ml einer 3-molaren NaOH-Lösung, 10.4 g (33.1 mmol) 10-Br-*N*-Acetyl-Dibenzazepin (**11**) sowie weitere 80 ml THF gegeben. Die gesamte Mischung wird unter Rückfluss für 18 Std. erwärmt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das Reaktionsgemisch mit 120 ml Hexan versetzt und mit 1 ml Wasserstoffperoxid überschüssiges Boran vernichtet. Anschließend trennt man im Scheidetrichter die organische Phase ab, wäscht diese mit Wasser und trocknet sie über MgSO<sub>4</sub>. Die Lösung wird anschließend eingeeengt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt zweimal mit Essigester/ Hexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert und im Kugelrohr destilliert, um Lösungsmittelreste zu entfernen.

Man erhält das Produkt als zähes, gelbliches Öl.

Ausbeute: 1.6 g (4.6 mmol) (14 % d. Th.). Produkt: C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>NO (M: 347.499).

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 7.51-7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.41-7.21 (m, 12H, Ar-H), 6.86 (s, 1H, C11-H), 6.80 (s, 1H, C11'-H), 3.05-2.91 (m, 2H, C10-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.58-2.47 (m, 2H, C10-CH<sub>2</sub>'-CH<sub>2</sub>-), 1.87 (s, 6H, -NCO-CH<sub>3</sub>), 1.38-1.15 (m, 24H, C10-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 0.85 (t, 6H, -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-CH<sub>3</sub>).

MS: EI, *m/z* (% B): 347 (27) [(M)<sup>+</sup>], 305 (61) [(M)<sup>+</sup> - 42], 204 (100) [(M)<sup>+</sup> - 143], 180 (89) [(M)<sup>+</sup> - 167], 43 (47) [(M)<sup>+</sup> - 304].

8.2.18 Synthese von *N*-Cyano-Dibenzazepin (**8**)*5H-dibenz[b,f]azepin-5-carbonitril*

Man löst 4.96 g (0.021 mol) Carbamazepin **21** in 125 ml Chloroform und setzt dieser Lösung 4 Tropfen Phasentransferkatalysator Aliquat sowie 32.0 g (0.4 mol) konz. Natronlauge zu. Die Lösung wird nun bei Raumtemperatur für 70 Std. gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit insgesamt 180 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit 100 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels reinigt man das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel und kristallisiert abschließend dreimal aus Ethanol um.

Das Produkt ist eine farblose, pulverige Substanz.

Ausbeute: 2.8 g (0.013 mol) (62 % d. Th.). Produkt:  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2$  (M: 218.26). Schmp.: 105-107°C [109-110°C (SARAIE, 1973)].

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.47 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2H, C4-H, C6-H), 7.38 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H, C3-H, C7-H), 7.26 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H, C2-H, C8-H), 7.20 (d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2H, C1-H, C9-H), 6.76 (s, 2H, C10-H, C11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 140.7 (C4a, C5a), 132.3 (C9a, C11a), 131.0 (C10, C11), 130.1, 130.0, 127.5, 122.9 (Ar-C), 114.5 (N-CN).

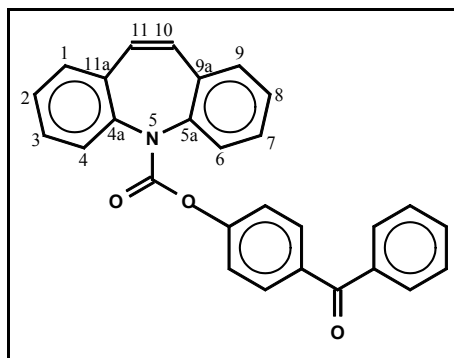
MS: EI,  $m/z$  (% B): 218 (100)  $[(\text{M})^+]$ , 191 (13)  $[(\text{M})^+ - 27]$ , 178 (74)  $[(\text{M})^+ - 40]$ .

Fluoreszenzuntersuchungen:

Lebensdauer (Methanol,  $c = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/l):  $\tau = 7\text{-}8$  ns (nach Ar-Spülung),  $\tau \leq 5$  ns (mit Sauerstoff), Zunahme der Fluoreszenz nach Argonspülung.

Fluoreszenzquantenausbeute (relativ gegen DPA in Cyclohexan):

$\Phi_{\text{Fl}} = 0.19$  (nach Spülen der Lösung mit Argon/ 1 Std).

8.2.19 Synthese von *N*-Benzophenoxycarbonyl-Dibenzazepin (**22**)*(4'-Benzoylphenyl)-5H-dibenz[b,f]azepin-5-carboxylat*

1) Man löst zunächst 10.0 g (0.05 mol) 4-Hydroxybenzophenon durch portionsweise Zugabe von insgesamt 30 ml Methanol. Zu dieser Lösung werden 3.0 g (0.05 mol) feingepulvertes KOH gegeben und das Gemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird danach am Rotationsverdampfer eingeeengt, der erhaltene Rückstand mit Wasser versetzt und anschließend mit 100 ml Ether extrahiert. Die verbleibende wässrige Phase ist gelb gefärbt. Nach dem Entfernen des Wassers erhält man das Kaliumsalz des 4-Hydroxybenzophenons (KOBP) als gelbes Pulver.

2) In 50 ml DMF werden 4.0 g (0.017 mol) KOBP vorgelegt. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 4.3 g (0.017 mol) *N*-Chlorcarbonyl-Dibenzazepin **20** in 50 ml DMF tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe erhitzt man das Gemisch für 3 Std. auf 100°C. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Wasser gewaschen. Der entstandene Bodensatz wird abgenommen, in Dichlormethan gelöst und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das erhaltene Produkt im Ölpumpenvakuum bei 120°C getrocknet. Zur Reinigung wird dreimal aus Ethanol umkristallisiert.

Das Produkt ist ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 5.8 g (0.0139 mol) (81 % d. Th.). Produkt: C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (M: 417.46). Schmp.: 88-92°C. EA: Ber.: C 80.56, H 4.59, N 3.36, Gef.: C 80.29, H 4.61, N 3.38.

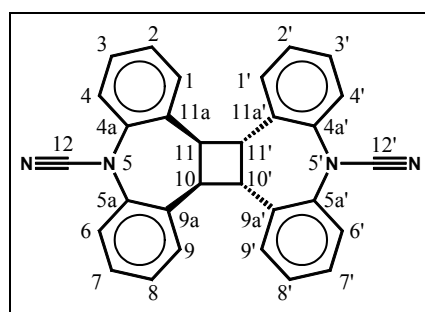
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 7.76 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.59-7.52 (m, 3H, Ar-H), 7.48-7.42 (m, 4H, Ar-H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, C10-H, C11-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 195.7 (Ph-CO-Ph), 154.4, 152.7, 139.2, 137.6, 134.5, 134.1, 132.4, 131.4, 130.8, 130.0, 129.9, 129.4 (b), 129.2 (b), 128.3, 128.1, 127.9, 127.8, 121.3 (Ar-C, C10, C11).

MS: EI,  $m/z$  (% B): 417 (20)  $[(\text{M})^+]$ , 220 (40)  $[(\text{M})^+ - 197]$ , 192 (100)  $[(\text{M})^+ - 225]$ , 165 (11)  $[(\text{M})^+ - 252]$ .

### 8.3 Charakterisierung der Photodimeren

#### 8.3.1 Photodimer von *N*-Cyano-Dibenzazepin (**8-D**)



Das Produkt ist ein farbloses Pulver.

Produkt:  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$  (M: 436.52). EA: Ber.: C 82.55, H 4.62, N 12.84, Gef.: C 82.28, H 4.64, N 12.88. Schmp.: 329-332°C.

$^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.69 (d, 4H, C4-H, C4'-H, C6-H, C6'-H), 7.33 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 4H, C3-H, C3'-H, C7-H, C7'-H), 7.17 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 4H, C2-H, C2'-H, C8-H, C8'-H), 7.01 (d,  $^3J$  = 7.4 Hz, 4H, C1-H, C1'-H, C9-H, C9'-H), 4.25 (s, 4H, Cyclobutan-H).

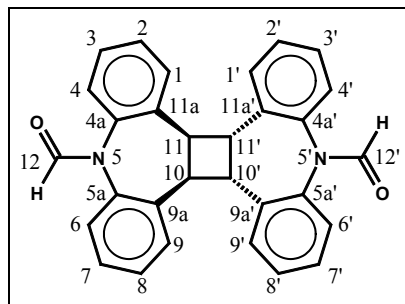
$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 140.4 (C4a, C4a', C5a, C5a'), 136.0 (C9a, C9a', C11a, C11a'), 131.2, 128.9, 128.2, 123.2 (Ar-C), 114.6 (C12, C12').

MS: ESI,  $m/z$ : 437  $[(\text{M} + \text{H})^+]$ .

Röntgenstrukturanalyse: Summenformel:  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot 2.5 \text{CHCl}_3$ . Molmasse lt. Summenformel: 735.93. Messtemperatur: 198(2) K. Kristallsystem: tetragonal. Raumgruppe:  $\text{P4}_2\text{n}$ . Gitterkonstanten:  $a = 15.439(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.439(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.826(2) \text{ \AA}$ . Volumen:  $3295.6(8) \text{ \AA}^3$ . Z: 4. Dichte (berechnet):  $1.483 \text{ g/cm}^3$ . Absorptionskoeffizient:  $0.674 \text{ mm}^{-1}$ .  $F(000)$ : 1496. Kristallgröße:  $0.38 \times 0.18 \times 0.11 \text{ mm}^3$ . Theta-Bereich: 3.73 bis  $22.00^\circ$ . Index-Bereich:  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-14 \leq l \leq 14$ . Gemessene Reflexe: 19868. Unabhängige Reflexe: 2018 [ $R(\text{int}) = 0.1029$ ]. Completeness to  $\theta = 22.00^\circ$ : 99.5 %. Max. and min. transmission: 0.9271 and 0.7833. Strukturlösung: Direkte Methode. Verfeinerungsmethode: Full-matrix least-squares on  $F^2$ . Data/ restraints/ parameters: 2018/ 0/ 207. Goodness-of-fit on  $F^2$ : 1.083.

Final R indices [I>2sigma(I)]: R1 = 0.0703, wR2 = 0.1867. R indices (all data): R1 = 0.1059, wR2 = 0.2046. Largest diff. peak and hole: 2.497 and -0.649 e.Å<sup>-3</sup>. Treatment of H-atoms: calculated by geometry/diffmap.

### 8.3.2 Photodimer von *N*-Formyl-Dibenzazepin (**9-D**)



Das Produkt ist eine farblose Substanz.

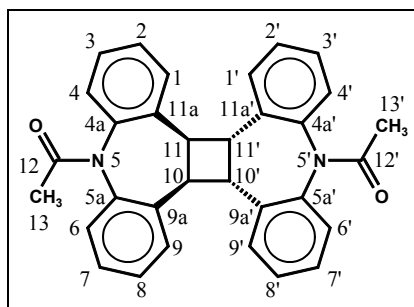
Produkt: C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M: 442.52). EA: Ber.: C 81.43, H 5.01, N 6.33, Gef.: C 81.14, H 4.99, N 6.35. Schmp.: 339-340°C.

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 8.85 (s, 2H, -CHO), 7.44-7.41 (2d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.38-7.30 (m, 6H, Ar-H), 7.23-7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.17-7.14 (m, 2H, Ar-H), 7.00 (2d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 6.93-6.91 (2d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 4.03-3.83 (2 AA'BB' - Spinsysteme, 4H, Cyclobutan-H).

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz): δ = 162.4, 162.3 (CHO, CHO'), 139.5, 139.4, 138.9, 138.8, 138.1, 138.0, 137.1, 137.0 (C4a, C4a', C5a, C5a', C9a, C9a', C11a, C11a'), 131.5, 131.3, 131.1, 130.9, 129.1, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.4, 128.2, 127.9, 127.5, 127.3 (Ar-C), 49.4, 49.3, 48.5, 48.3 (C10, C10', C11, C11').

MS: ESI, *m/z*: 443 [(M + H)<sup>+</sup>].

### 8.3.3 Photodimer von *N*-Acetyl-Dibenzazepin (**10-D**)



Das Produkt ist eine farblose, kristalline Substanz.

Produkt:  $C_{32}H_{26}N_2O_2$  (M: 470.57). EA: Ber.: C 81.7, H 5.6, N 5.9, Gef.: C 81.9, H 5.5, N 5.9. Schmp.: 346-348°C [342-345°C (KRICKA, 1974 (1))].

DNMR-Experiment:  $^1H$ -NMR ( $D_8$ -Toluol/  $D_6$ -DMSO (9:1), 300 MHz):  $\delta = 7.48, 7.43$  (2d, 4H, Ar-H), 7.20-7.06 (m, 4H, Ar-H), 7.03-6.89 (m, 4H, Ar-H),  $\delta = 6.88$ -6.62 (m, 4H, Ar-H),  $\Delta\delta = 33$  Hz,  $T_c = 343$  K (70°C),  $\delta = 6.73$  (d, 4H, Ar-H),  $\Delta G^\ddagger = 72.2 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$ .  $\delta = 4.06$ -3.95, 3.92-3.81 (2 AA'BB'-Spinsysteme, 4H, Cyclobutan-H),  $\Delta\delta = 31$  Hz,  $T_c = 348$  K (75°C),  $\delta = 3.95$  ppm (s, 4H, Cyclobutan-H),  $\Delta G^\ddagger = 73.4 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$ .  $\delta = 2.24, 2.22$  (2s, 6H, -NCO-CH $_3$ ),  $\Delta\delta = 4$  Hz,  $T_c = 333$  K (60°C),  $\delta = 2.20$  (s, 6H, NCO-CH $_3$ ),  $\Delta G^\ddagger = 75.8 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$ .

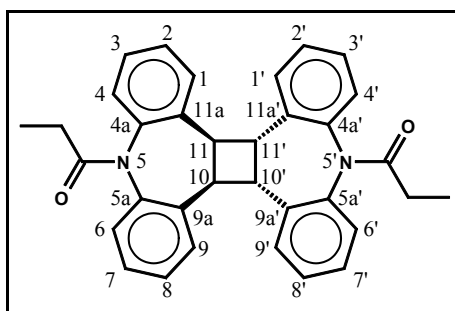
Aus den drei gemessenen Werten ergibt sich für die freie Aktivierungsenthalpie des Gesamtprozesses ein Wert von:  $\Delta G^\ddagger = 74 \pm 3$  kJ mol $^{-1}$ .

$^1H$ -NMR: (CDCl $_3$ , 500 MHz):  $\delta = 7.47$ -7.36 (4d,  $^3J = 7.7$  Hz, 4H, Ar-H), 7.32-7.26 (m, 4H, Ar-H), 7.20-7.09 (m, 4H, Ar-H), 7.04 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 6.91 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 6.85 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 4.10-3.89 (m, 2 AA'BB'-Spinsysteme, 4H, Cyclobutan-H), 2.39-2.38 (2s, 6H, -NCO-CH $_3$ ).

$^{13}C$ -NMR: (CDCl $_3$ , 126 MHz):  $\delta = 170.5, 170.3$  (C12, C12'), 141.8, 141.5, 140.7, 140.4 (C4a, C4a', C5a, C5a'), 138.2, 138.1, 137.5, 137.4 (C9a, C9a', C11a, C11a'), 131.9, 131.5, 131.2, 130.7, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 127.9 (Ar-C), 48.5, 48.4, 48.3, 48.2 (C10, C10', C11, C11'), 22.7, 22.9 (C13, C13').

MS: ESI,  $m/z$ : 471.3 [(M + H) $^+$ ].

### 8.3.4 Photodimer von *N*-Propionyl-Dibenzazepin (**14-D**)



Das Dimer ist eine farblose, kristalline Substanz.

Produkt:  $C_{34}H_{30}N_2O_2$  (M: 498.62). EA: Ber.: C 81.9, H 6.1, N 5.6, Gef.: C 81.8, H 6.1, N 5.7. Schmp.: 324-326°C [323-325°C (KRICKA, 1974 (1))].

DNMR-Experiment:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_8\text{-Toluol/ D}_6\text{-DMSO}$  (9:1), 300 MHz):  $\delta = 7.48, 7.43$  (2d, 4H, Ar-H),  $7.20\text{--}7.06$  (m, 4H, Ar-H),  $7.03\text{--}6.89$  (m, 4H, Ar-H),  $\delta = 6.88\text{--}6.62$  (m, 4H, Ar-H),  $\Delta\delta = 33$  Hz,  $T_c = 343$  K ( $70^\circ\text{C}$ ),  $\delta = 6.73$  (d, 4H,  $^3J = 7$  Hz),  $\Delta G^\ddagger = 72.2 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$ .

$\delta = 4.06\text{--}3.95, 3.92\text{--}3.81$  (m, 2 AA'BB' - Spinsysteme, 4H, Cyclobutan-H),  $\Delta\delta = 31$  Hz,  $T_c = 348$  K ( $75^\circ\text{C}$ ),  $\delta = 3.95$  (s, 4H, Cyclobutan-H),  $\Delta G^\ddagger = 73.4 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$ .

$\delta = 2.24, 2.22$  (2s, 6H, NCO-CH $_3$ ),  $\Delta\delta = 4$  Hz,  $T_c = 333$  K ( $60^\circ\text{C}$ ),  $\delta = 2.20$  (s, 6H, NCO-CH $_3$ ),  $\Delta G^\ddagger = 75.8 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$ .

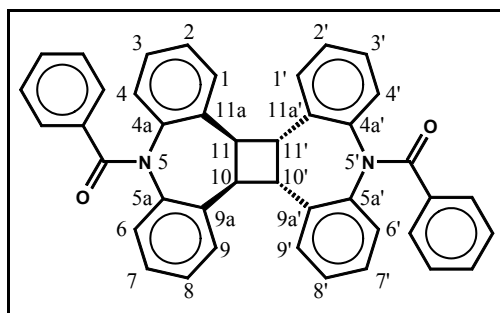
Aus den drei gemessenen Werten ergibt sich für die freie Aktivierungsenthalpie ein Wert von:  $\Delta G^\ddagger = 74 \pm 2$  kJ mol $^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta = 7.44$  (2d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2H, Ar-H),  $7.37$  (2d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2H, Ar-H),  $7.31\text{--}7.24$  (m, 4H, Ar-H),  $7.19\text{--}7.10$  (m, 4H, Ar-H),  $7.04$  (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1H, Ar-H),  $6.97$  (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1H, Ar-H),  $6.89$  (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1H, Ar-H),  $6.84$  (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1H, Ar-H),  $4.08\text{--}3.85$  (m, 2 AA'BB' - Spinsysteme, 4H, Cyclobutan-H),  $2.76\text{--}2.68$  (dq,  $^3J = 7.3$  Hz, 2H, NCO-CH $_{\alpha 1}$ -H $_{\alpha 2}$ ),  $2.56\text{--}2.48$  (dq,  $^3J = 7.3$  Hz, 2H, NCO-CH $_{\alpha 1}$ -H $_{\alpha 2}$ ),  $1.35$  (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 6H, -CH $_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta = 173.8, 173.6$  (C12, C12'),  $141.5, 141.1, 140.9, 140.5$  (C4a, C4a', C5a, C5a'),  $138.2, 137.5, 137.5$  (C9a, C9a', C11a, C11a'),  $132.0, 131.4, 131.2, 130.6, 129.0, 128.7, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8$  (Ar-C),  $48.3, 48.2, 48.2, 48.1$  (C10, C10', C11, C11'),  $27.7, 27.6$  (C13, C13'),  $9.8$  (C14, C14').

MS: ESI,  $m/z$ : 499.3 [(M + H) $^+$ ].

### 8.3.5 Photodimer von *N*-Benzoyl-Dibenzazepin (**16-D**)



Farbloses Pulver.

Produkt:  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$  (M: 594.71). EA: Ber.: C 84.82, H 5.08, N 4.71, Gef.: C 84.51, H 5.12, N 4.75. Schmp.:  $304^\circ\text{C}$  [ $300\text{--}304^\circ\text{C}$  (KRICKA, 1974 (1))].

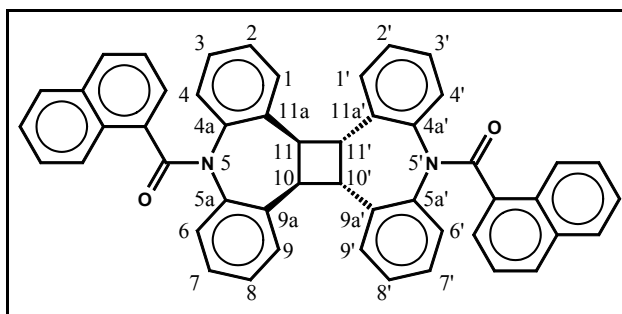
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.69 (2d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.59 (2d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.34 (m, 6H, Ar-H), 7.18-7.01 (m, 10H, Ar-H), 6.85 (2d, 2H, Ar-H), 4.75-4.14 (m, 2 AA'BB' - Spinsysteme, 4H, Cyclobutan-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 169.9, 168.3 (C12, C12'), 142.6, 141.9, 141.4, 137.7, 137.6, 137.2, 137.1, 135.1, 134.1, 133.9 (C4a, C4a', C5a, C5a', C9a, C9a', C11a, C11a', NCO-C, -NCO-C'), 132.1, 131.6, 131.1, 130.8, 130.5, 130.4, 130.3, 130.2, 130.1, 129.5, 129.3, 129.1, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.3 (Ar-C), 48.8, 48.7, 46.4, 46.4 (C10, C10', C11, C11').

MS: ESI,  $m/z$ : 595  $[(M + H)^+]$ .

Röntgenstrukturanalyse: Summenformel:  $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . Molmasse lt. Summenformel: 833.42. Messtemperatur: 198(2) K. Kristallsystem: monoklin. Raumgruppe:  $P2_1/n$ . Gitterkonstanten:  $a$  = 8.834(2) Å,  $b$  = 14.518(3) Å,  $c$  = 15.743(3) Å,  $\beta$  = 105.53(3)°. Volumen: 1945.4(7) Å<sup>3</sup>. Z: 2. Dichte (berechnet): 1.423 g/cm<sup>3</sup>. Absorptionskoeffizient: 0.483 mm<sup>-1</sup>. F(000): 856. Kristallgröße: 0.44 \* 0.21 \* 0.14 mm<sup>3</sup>. Theta-Bereich: 3.69 to 23.00°. Index-Bereich:  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-17 \leq l \leq 17$ . Gemessene Reflexe: 18086. Unabhängige Reflexe: 2697 [ $R(\text{int})$  = 0.0543]. Completeness to  $\theta$  = 23.00°: 99.6 %. Max. and min. transmission: 0.9372 and 0.8152. Strukturlösung: Direkte Methode. Verfeinerungsmethode: Full-matrix least-squares on  $F^2$ . Data/ restraints/ parameters: 2697/ 0/ 244. Goodness-of-fit on  $F^2$ : 1.046. Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1$  = 0.0378,  $wR_2$  = 0.0749. R indices (all data):  $R_1$  = 0.0586,  $wR_2$  = 0.0812. Largest diff. peak and hole: 0.332 and -0.372 e.Å<sup>-3</sup>. Treatment of H-atoms: calculated by geometry/diffmap.

### 8.3.6 Photodimer von *N*-(1-Naphthoyl)-Dibenzazepin (**17-D**)



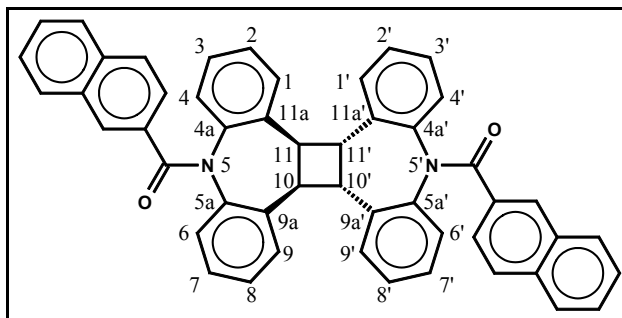
Das Produkt ist eine farblose bis leicht gelbliche kristalline Substanz.

Produkt:  $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$  (M: 694.84). EA: Ber.: C 86.4, H 4.9, N 4.0, Gef.: C 84.8, H 4.9, N 3.9.

Schmp.:  $> 365^\circ\text{C}$ .

MS: ESI,  $m/z$ : 695  $[(M + H)^+]$ .

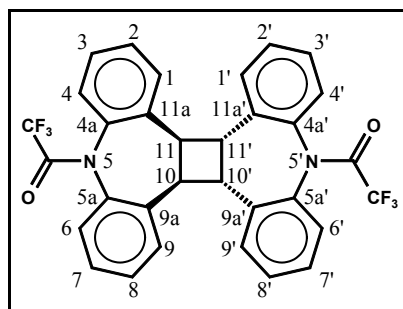


8.3.7 Photodimer von *N*-(2-Naphthoyl)-Dibenzazepin (**18-D**)

Das Produkt ist ein farbloses Pulver.

Produkt:  $C_{50}H_{34}N_2O_2$  (M: 694.84). Schmp.: 300-305°C.

MS: ESI,  $m/z$ : 695  $[(M + H)^+]$ .

8.3.8 Photodimer von *N*-Trifluoracetyl-Dibenzazepin (**19-D**)

Das Photodimer ist eine farblose, kristalline Substanz.

Produkt:  $C_{32}H_{20}N_2O_2F_6$  (M: 578.51). EA: Ber.: C 66.44, H 3.48, N 4.84, Gef.: C 66.23, H 3.49, N 4.86. Schmp.: 328-331°C.

DNMR-Experiment:  $^1H$ -NMR ( $D_7$ -DMF, 300 MHz):  $\delta$  = 4.29-4.20, 4.08-3.99 (m, 2 AA'BB' - Spinsysteme, 4H, Cyclobutan-H).  $\Delta\delta$  = 59 Hz,  $T_c$  = 347 K (74°C),  $\delta$  = 4.13 (s, 4 H, Cyclobutan-H),  $\Delta G^\ddagger$  =  $71.6 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$ .

Konzentrationsexperiment  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz, T = 23°C):

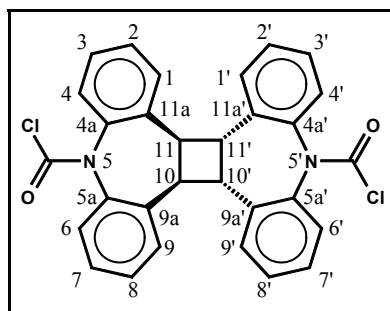
Konzentration $c$ (mol/l)	Isomerenverhältnis
0.003, 0.006, 0.011, 0.015, 0.022, 0.036, 0.049	2.58:3 (konstant für alle $c$ )

$^1H$ -NMR: ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.48-7.41 (m, 4H, Ar-H), 7.39-7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.28-7.16 (m, 4H, Ar-H), 7.02 (2d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.92 (2d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.22-3.91 (m, 2 AA'BB'-Spinsysteme, 4H, Cyclobutan-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 157.3 (2d, C12, C12'), 139.4, 139.2, 138.4, 138.2, 137.0, 136.9, 136.8, 136.6 (C4a, C4a', C5a, C5a', C9a, C9a', C11a, C11a'), 132.1, 131.8, 131.5, 131.3, 129.8, 129.1, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 127.7, 127.5, 127.4, 127.3 (Ar-C), 116.7 (q,  $J$  = 289 Hz, C13, C13'), 48.4, 48.0, 46.8, 46.4 (C10, C10', C11, C11').

MS: ESI,  $m/z$ : 579  $[(\text{M} + \text{H})^+]$ .

### 8.3.9 Photodimer von *N*-Chlorcarbonyl-Dibenzazepin (**20-D**)



Das Produkt ist eine farblose, kristalline Substanz.

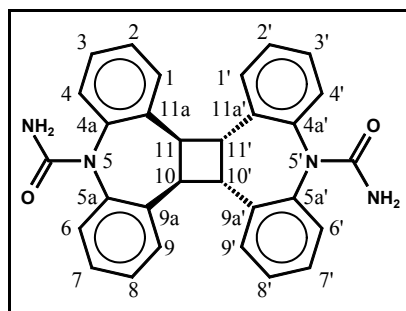
Produkt:  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  (M: 511.41). EA: Ber.: C 70.46, H 3.94, N 5.48, Gef.: C 70.69, H 3.97, N 5.51. Schmp.: 331-340°C (Bereich, kein definierter Schmelzpunkt).

DNMR-Experiment ( $\text{D}_7$ -DMF, 300 MHz): Zersetzung ab ca. 340 K (67°C). Eine Auswertung des Temperierungsexperimentes war nicht möglich.

$^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.54-7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.36-7.30 (m, 4H, Ar-H), 7.25-7.17 (m, 4H, Ar-H), 6.99 (t,  $^3J$  = 7 Hz, 4H, Ar-H), 4.39-4.05 (2 AA'BB' - Spinsysteme, 4H, Cyclobutan-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 149.4, 149.3 (C12, C12'), 140.8, 140.6, 139.9, 139.8 (C4a, C4a', C5a, C5a'), 137.5, 137.4, 137.4, 137.3 (C9a, C9a', C11a, C11a'), 131.6, 131.5, 131.4, 131.3, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 128.9, 128.8, 128.6, 128.5, 127.6, 127.5 (Ar-C), 48.6, 47.5, 47.5 (C10, C10', C11, C11').

MS: ESI,  $m/z$ : 511.2  $[(\text{M} + \text{H})^+]$ .

8.3.10 Photodimer von Carbamazepin (**21-D**)

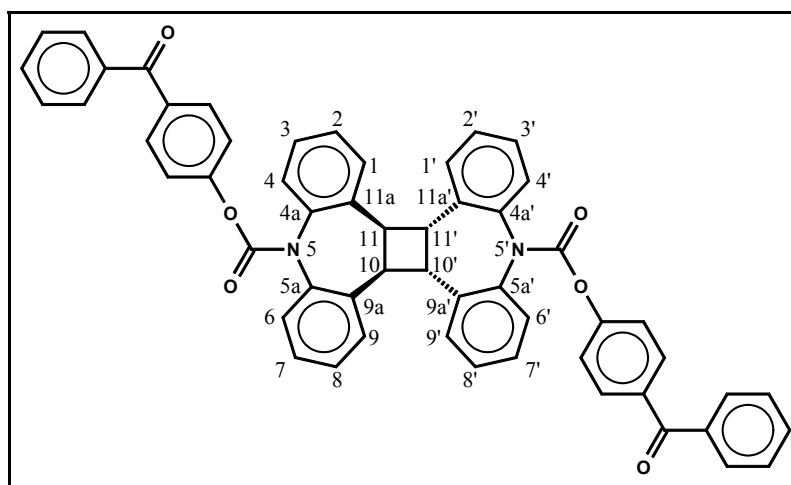
Das Produkt ist eine farblose, kristalline Substanz.

Produkt:  $C_{30}H_{24}N_4O_2$  (M: 472.55). EA: Ber.: C 76.25, H 5.12, N 11.86, Gef.: C 76.02, H 5.14, N 11.92. Schmp.:  $> 360^\circ\text{C}$  [367-370 $^\circ\text{C}$  (KRICKA, 1974 (1))].

$^1\text{H-NMR}$ : (TFA, externer  $D_6$ -DMSO-lock, 500 MHz):  $\delta = 7.54\text{--}7.48$  (m, 4H, Ar-H), 7.35-7.34 (2d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.26-7.24 (m, 4H, Ar-H), 7.17-7.15 (2d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.04 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 6.93 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 1H, Ar-H), 4.16-4.12 (m, 2 AA'BB'-Spinsysteme, 4H, Cyclobutan-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ : (TFA, externer  $D_6$ -DMSO-lock, 126 MHz):  $\delta = 160.1$  (C12, C12'), 138.1, 137.9, 137.1, 136.9, 136.7, 136.4, 131.8, 131.6, 130.8, 130.6, 129.7, 128.9, 128.7, 128.1, 128.1, 127.1, 126.9, 125.8, 125.7 (Ar-C), 48.2, 48.1, 47.9, 47.7 (C10, C10', C11, C11').

MS: ESI,  $m/z$ : 473  $[(M + H)^+]$ .

8.3.11 Photodimer von *N*-Benzophenoxycarbonyl-Dibenzazepin (**22-D**)

Produkt:  $C_{56}H_{38}N_2O_6$  (M: 834.92). EA: Ber.: C 80.56, H 4.59, N 3.36, Gef.: C 80.25, H 4.58, N 3.35. Schmp.:  $310^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 7.86 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.77 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.60 (s b, 4H, Ar-H), 7.58 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.38 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.35 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.19 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.03 (s b, 2H, Ar-H), 6.95 (s b, 2H, Ar-H), 4.31 (s b, 2H, Cyclobutan-H), 4.23 (s b, 2H, Cyclobutan-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$  + TFA, 126 MHz):  $\delta$  = 199.5 (Ph-CO-Ph), 154.5, 137.4, 136.2, 134.7, 133.9, 132.7, 131.6, 131.2, 130.6, 129.3, 129.0, 128.7, 128.3, 127.9, 121.6 (Ar-C), 48.8, 48.7, 48.6 (C10, C10', C11, C11').

MS: ESI,  $m/z$ : 835.2  $[(\text{M} + \text{H})^+]$ .

## 9 Literaturverzeichnis

- Abraham, R.J., Kricka, L.J., Ledwith, A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 282-283.
- Abraham, R.J., Kricka, L.J., Ledwith, A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 1648-1654.
- Abraham, W., Dreher, K., Kreysig, D., *Z. Chem.* **1988 (1)**, 2, 65-66.
- Abraham, W., Dreher, K., Buck, K., Kreysig, D., *J. Prakt. Chemie* **1988 (2)**, 330, 453-460.
- Alimoglu, A.K., Bamford, C.H., Ledwith, A., Mullik, S.U., *Macromolecules* **1977**, 10, 1081-1085.
- Alimoglu, A.K., Bamford, C.H., Ledwith, A., Yagci, Y., *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1551-1556.
- Allgeier, H., Schmidt, E., *German Patent* DT 2542335, **1976**.
- Amatatsu, Y., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, 461-462, 311-316.
- Ashikaga, K., Ito, S., Yamamoto, M., Nishijima, Y., *J. Polym. Sci., C: Polym. Lett.* **1987 (1)**, 25, 223-227.
- Ashikaga, K., Ito, S., Yamamoto, M., Nishijima, Y., *Polym. J.* **1987 (2)**, 19, 727-735.
- Ashikaga, K., Ito, S., Yamamoto, M., Nishijima, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1988 (1)**, 198-204.
- Ashikaga, K., Ito, S., Yamamoto, M., Nishijima, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988 (2)**, 2443-2449.
- Autorenkollektiv (Organikum), *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*, J. A. Barth, Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**.
- Bamford, C.H., Ledwith, A., Yagci, Y., *Polymer* **1978**, 19, 354-356.
- Becker, H.G.O., *Einführung in die Photochemie*, Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**.
- Begtrup, M., Claramunt, R.M., Elguero, J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 99-104.
- Bellucci, G., Berti, G., Chiappe, C., Lippi, A., Marioni, F., *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 768-773.
- Bellucci, G., Bianchini, R., Chiappe, C., Marioni, F., *Tetrahedron* **1988**, 44, 4863-4870.
- Bellucci, G., Chiappe, C., Marchetti, F., *Gazz. Chim. Ital.* **1995**, 125, 341-346.
- Bendall, M.R., Bremner, J.B., Fay, J.F.W., *Aust. J. Chem.* **1972**, 25, 2451-2465.

- Bobrowski, K., Marciniak, B., Hug, G.L., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10279.
- Bobrowski, K., Hug, G.L., Marciniak, B., Kozubek, H., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 537.
- Bott, R., *Untersuchungen zum Einfluß ausgewählter 9-alkanol-substituierter Anthracene auf das Aggregationsverhalten von Cetyltrimethylammoniumbromid in wäßrigen Lösungen*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, **1994**.
- Catalan, J., Zimanyi, L., Saltiel, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2377-2378.
- Ciamician, G., Silber, P., *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 4128-4131.
- Cipiciani, A., Linda, P., Macciantelli, D., Lunazzi, L., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 1045-1049.
- DAB, *Deutsches Arzneibuch 10*, Dt. Apotheker Verlag, Stuttgart, **1991**.
- Dahlqvist, K.I., Forsen, S., *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 4124-4129.
- Das, B.P., Boykin, D.W., *J. Med. Chem.* **1971**, *14*, 56.
- Dewar, M.J.S., Trinajstić, N., *Tetrahedron* **1970**, *26*, 4269-4276.
- Dill, K.A., Flory, P.J., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1981**, *78*, 676.
- Dörfler, H.-D., *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1994**.
- Dunitz, J.D., *Acta Cryst.* **1949**, *2*, 1-13.
- Ellefson, C.R., Swenton, L., Bible, R.H., Green, Jr., Green, P.M., *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1081-1084.
- Emming, C.-S., *Photorheologische Effekte und ihr Einfluss auf die Struktur micellarer Lösungen*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, **1991**.
- Friebolin, H., *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, **1992**.
- GAUSSIAN, Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Zakrzewski, V.G., Montgomery Jr., J.A., Stratman, R.E., Burant, J.C., Dapprich, S., Millam, J.M., Daniels, A.D., Kudin, K.N., Strain, M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G.A., Ayala, P.Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Baboul, A.G., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Head-Gordon, M., Replogle, E.S., and Pople, J.A., *Gaussian 98*, G98 RA 7, Pittsburgh PA, Gaussian Inc., **1998**.

- Fulton, J.D., Dunitz, J.D., *Nature* **1947**, *160*, 161-162.
- Gipstein, E., Hewett, W.A., Need, O.U., *J. Polym. Sci., A-1: Polym. Chem.* **1970**, *8*, 3285.
- Görner, H., *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1826-1832.
- Gozlan, I., Halpern, M., Rabinovic, M., Avnir, D., *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, *19*, 1569-1571.
- Günther, H., *NMR Spectroscopy - Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, Wiley, Chichester, **1995**.
- Harding, M.M., *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 397-399.
- Hassner, A., Amit, B., Marks, V., Gottlieb, H.E., *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6853-6858.
- Hilgeroth, A., Baumeister, U., Heinemann, F., *Heterocycles* **1999**, *51*, 2367-2376.
- Hjelmencrantz, A., Friberg, A., Berg, U., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1293-1300.
- Hug, G.L., Marciniak, B., Bobrowski, K., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1996**, *95*, 81.
- Hyde, P., Kricka, L.J., Ledwith, A., *Polym. Lett. Edt.* **1973**, *11*, 415-419.
- Ikeyama, T., Kabuto, C., Sato, M., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19289-19291.
- Jugelt, W., Gessner, A., *Pharmazie* **1992**, *47*, 426-432.
- Kaupp, G. in: *Methoden Org. Chemie (Houben-Weyl)*, Vol. IV/ 5a (Photochemie), Dimerisierungen von Olefinen, Thieme, Stuttgart, **1975**, 278 ff.
- Kawashima, K., Kawano, Y., *Chem. Pharm. Bull.* **1976**, *24*, 2751-2760.
- Klessinger, M., Michl, J., *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, New York, **1989**.
- Kricka, L.J., Ledwith, A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2292-2293.
- Kricka, L.J., Lambert, M.C., Ledwith, A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 244-245.
- Kricka, L.J., Lambert, M.C., Ledwith, A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974** (1), 52-57.
- Kricka, L.J., Ledwith, A., *Chem. Rev.* **1974** (2), *74*, 101-123.
- Kunz, R.W., *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner, Stuttgart, **1997**.
- Lü, Y., *Zur Synthese und Analytik von Nebenprodukten, Metaboliten und Strukturverwandten des Carbamazepins*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Univ. Bonn, **1998**.
- Marciniak, B., Hug, G.L., Bobrowski, K., Kozubek, H., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13560.

- Margulis, T.N., *Acta Cryst.* **1965**, *19*, 857-859.
- Meier, H., *Angew. Chem.* **1992**, *11*, 1425-1576.
- Molina, V., Merchan, M., Roos, B.O., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3478-3487.
- Molina, V., Merchan, M., Roos, B.O., *Spectrochim. Acta, A* **1999**, *55*, 433-446.
- Murov, S.R., *Handbook of Photochemistry*, Dekker, New York, **1973**.
- Nogradi, M., Ollis, W.D., Sutherland, I.O., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1970**, 158-160.
- Nogradi, M., *Medicinal Chemistry: A Biochemical Approach*, Academic Press Inc., New York, **1991**.
- Pyun, C.H., Lyle, T.A., Daub, H.G., Park, S.M., *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 48.
- Rambusch, T., *Molecular Modeling-Studien schwefelhaltiger Ligandsysteme und ihrer Ag(I)- und Hg(II)-Komplexe*, Dissertation, TU Dresden, **1998**.
- Reboul, P.J.P., Cristau, B., Soyfer, J.C., *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2683-2688.
- Reboul, P.J.P., Cristau, B., Soyfer, J.C., Astier, J.P., *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 1844-1848.
- Robson, J.K., Sharples, D., *J. Pharm. Pharmacol.* **1984**, *36*, 843-844.
- Saltiel, J., Waller, A.S., Sears, D.F., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2453.
- Saraie, T., Ishiguro, T., Kawashima, K., Morita, K., *Tetrahedron Lett.* **1973**, *23*, 2121-2124.
- Schindler, W., Häflinger, F., *Helv. Chim. Acta* **1954**, *37*, 472.
- Schmid, R.W., *Helv. Chim. Acta* **1962**, *155*, 1982-1992.
- Schmidt, F., *Untersuchungen zur Stereo- und Regioselektivität bei der Photodimerisierung trans-fixierter Stilbene*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, **1991**.
- Schnorpfeil, C., Meier, H., Irie, M., *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2467-2475.
- Schulten, K., Staerk, H., Weller, A., Werner, H.-J., Nickel, B., *Z. Phys. Chem.* **1976**, *101*, 371.
- Shechter, H., Link, W.J., Tiers, G.V.D., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1601-1605.
- Shizuka, H., Kato, M., Ochiai, T., Matsui, K., Morita, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 67-74.
- Snyder, R.D., Arnone, M.R., *Mutat. Res.* **2002**, *9318*, 1-15.



- Störmer, R., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 4865-4871.
- Suzuki, A., Miyaura, N., Ishiyama, T., Sasaki, H., Ishikawa, M., Satoh, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 314-321.
- Thiele, J., Holzinger, O., *Liebigs Ann. Chem.* **1899**, 305, 96.
- Tokmakov, G.P., Grandberg, I.I., *Tetrahedron* **1995**, 51, 2091-2098.
- v. Büнау, G., Wolff, T. in: *Advances in Photochemistry*, Vol. 14, Photochemistry in Surfactant Solutions, **1988**, 273-331.
- Valeur, B., *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2002**.
- Waldeck, D.H., *Chem. Rev.* **1991**, 91, 415.
- Weissensteiner, W., *Monatsh. Chem.* **1992**, 123, 785-800.
- Whitten, D.G., *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 502-509.
- Wolff, T., Emming, C.-S., v. Büнау, G., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3731-3735.
- Wolff, T., *Trends Photochem. Photobiol.* **1994**, 3, 427-443.
- Yagci, Y., Schnabel, W., Ledwith, A., *Eur. Polym. J.* **1987**, 23, 737-740.
- Yagci, Y., Acar, M.H., Ledwith, A., *Eur. Polym. J.* **1992**, 28, 717-720.
- Yamamoto, M., Taga, T., Ashikaga, K., Nishijima, Y., *Acta Cryst.* **1986**, C42, 840-843.
- Yamamoto, M., Ito, S., Ashikaga, K., Nishijima, Y., *J. Photochem.* **1987**, 38, 321-329.
- Yamamoto, M., Ito, S., Katayama, H., Maruyama, S., Tsujii, Y., Tsuchida, A., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3480-3486.
- Zander, M., *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2665-2667.

## Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Wolff, für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, seine Unterstützung in allen wichtigen Fragen sowie für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Mehlhorn, TU Dresden, sowie Herrn Prof. Dr. Margaretha, Universität Hamburg, für die Bereitschaft, die Begutachtung dieser Dissertation zu übernehmen.

Bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Wolff bedanke ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn DC J. Frömmel für seine Hilfsbereitschaft bei der Lösung von computertechnischen Problemen sowie für viele fachliche Diskussionen und Tipps. Frau K. Schneider, Frau K. Körner und Frau A. Göpfert danke ich für ihre Mitarbeit im Labor.

Herrn DC H. Hegewald sowie Herrn Dr. Schinner bin ich für eine Reihe von unvergesslichen Erlebnissen zu ganz speziellem Dank verpflichtet.

Frau A. Rudolph und Herrn Dr. Scheller danke ich sehr herzlich für die routinierte Arbeit am NMR-Spektrometer und die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse. Ebenso gilt mein Dank Frau S. Goutal für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Ferner danke ich Frau L. Rößler und Herrn Dr. Kroschwitz für die Durchführung zahlreicher GC/MS- und HPLC/MS-Analysen, Frau A. Peritz für die Erledigung der Elementaranalysen, Herrn Dr. Hofinger (Institut für Chemie, BOKU Wien) für die Durchführung von DNMR-Messungen und Herrn Dr. Müller (Arzneimittelwerk Radebeul) für die Überlassung einiger Dibenzazepine sowie für die interessanten Gespräche zu Beginn meiner Arbeit.

Herrn Dr. Görner vom Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim an der Ruhr möchte ich für seine Kooperationsbereitschaft und für die Ermöglichung eines Forschungsaufenthaltes in Mülheim danken.

Für die gewährte finanzielle Unterstützung in Form eines Stipendiums bedanke ich mich beim Graduiertenkolleg „Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei Heterocyclen“ der DFG.

Nicht zuletzt geht ein großes Dankeschön an die fleißigen Korrekturleserinnen und -lesern, die einen gewichtigen Anteil an der endgültigen Version dieser Arbeit haben sowie allen, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und an dieser Stelle nicht namentlich aufgeführt sind.

Schließlich danke ich ganz besonders Emma, meiner Familie sowie allen Freunden, die mich während des Studiums sowie der Promotionszeit durch ihren Rückhalt in ganz besonderer Art und Weise unterstützt haben und ohne die diese Arbeit gar nicht möglich gewesen wäre.

## **Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 1999 bis August 2003 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Dresden unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Th. Wolff angefertigt.

Frühere erfolglose Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

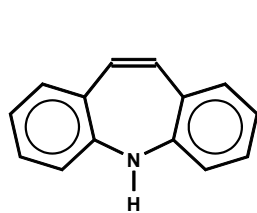
Die Promotionsordnung vom 20. März 2000 der Technischen Universität Dresden, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, erkenne ich an.

Dresden, 02. Dezember 2003

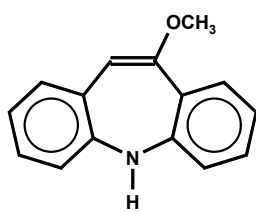
## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

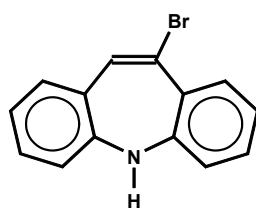
Dresden, 02. Dezember 2003



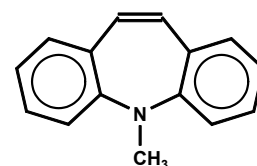
1



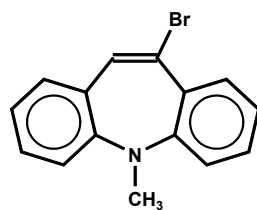
2



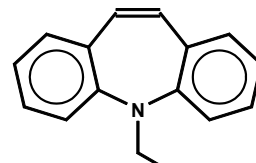
3



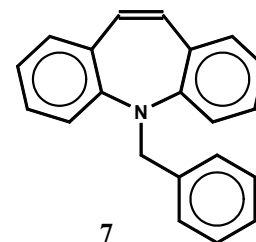
4



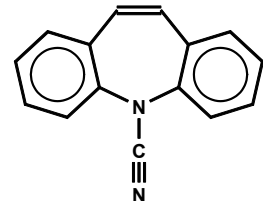
5



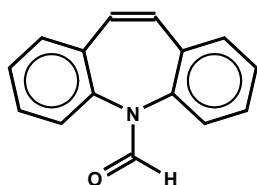
6



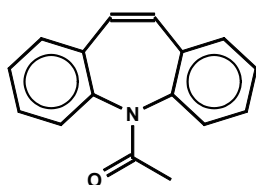
7



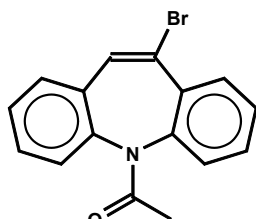
8



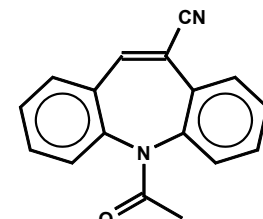
9



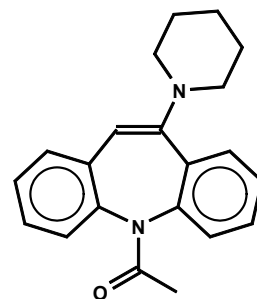
10



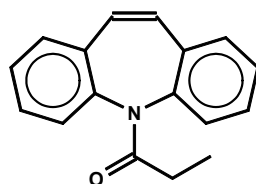
11



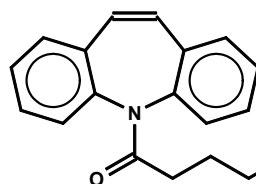
12



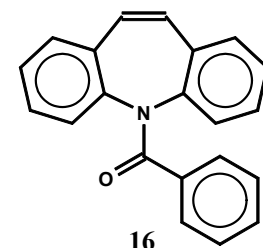
13



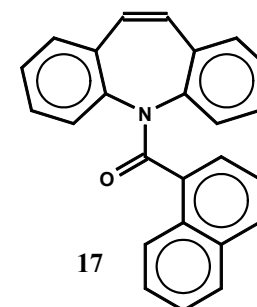
14



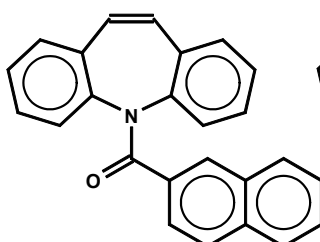
15



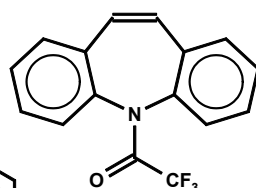
16



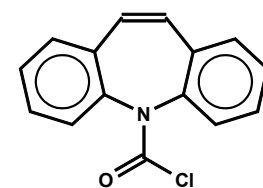
17



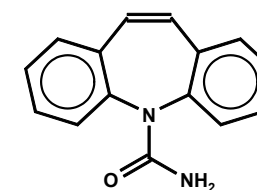
18



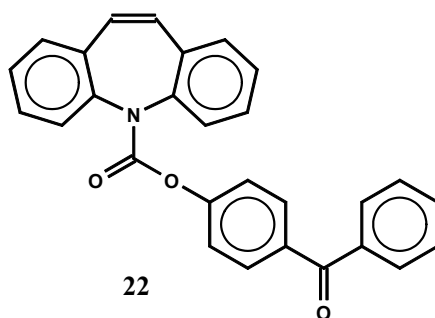
19



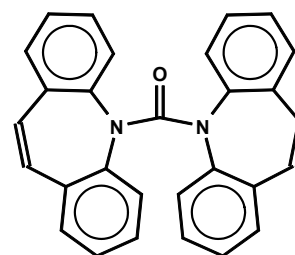
20



21



22



23